CHAPITRE 2

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Pour répondre aux besoins en énergie des pays industrialisés ainsi que ceux en voie de développement, des quantités importantes de carburant fossile, fuels gaz ou charbon sont brûlées quotidiennement pour assurer le fonctionnement des installations industrielles, des moyens de transport et de production d'électricité. Il en résulte la formation d'une large gamme de polluants sous différentes formes ; liquide, solide ou gazeux. Parmi ces polluants, les oxydes d'azotes sont considérés comme l'un des plus nocifs pour les écosystèmes. Ils sont, par exemple, responsables en partie de la formation des pluies acides.

Il a été établi que 40 à 60% des NOx présents dans l'air urbain proviennent des émissions du trafic automobile, le reste provient des industries thermo-énergetiques.

Afin de réduire ce polluant, les efforts ont porté initialement sur l'amélioration de la qualité des carburants et l'optimalisation des procédés de combustion (i.e. modification de la chambre à combustion des moteurs). Plus récemment, et devant le renforcement de la législation relative aux émissions polluantes dans les pays développés, les mesures précédentes se sont avérées insuffisantes et la mise en place de technologies de traitement et de contrôle des gaz émis s'est imposée comme nécessité absolue.

Lors de cette étude, nous nous intéressons uniquement aux technologies de contrôle des gaz polluants faisant appel à des capteurs chimiques, nous dresserons dans ce chapitre, une synthèse bibliographique des travaux de recherches consacrés au développement de cet axe.

2.1 DEFINITION D'UN CAPTEUR

Le capteur est le dispositif qui, soumis à l'action d'une grandeur mesurables non électrique, présente une caractéristique de nature électrique qui est fonction de la mesure s = f(m).

Cette relation résulte dans sa forme théorique des lois physiques qui régissent le fonctionnement du capteur et dans son expression numérique de sa construction (forme, dimension), des matériaux qui le constituent et éventuellement de son environnement et de son mode d'emploi.

2.2 OXYDES SEMI-CONDUCTEURS

On utilise ici des matériaux qui présentent des variations de résistance électrique en fonction de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. Le choix du matériau dépend en particulier de la nature du gaz à détecter.

Le cas le plus rencontré est celui de la détection de gaz réducteur dans l'air, donc en milieu oxydant. Pour cela, certains oxydes métalliques à caractères semi-conducteurs constituent des matériaux bien adaptés. En effet, ils ne présentent pas une résistance électrique trop grande pour que l'on puisse effectivement mesurer des conductivités électriques avec de l'instrumentation classique, mais cependant suffisamment élevée sous air pur à haute température pour garder une bonne sensibilité. Celle-ci dépend de l'écart de résistance lorsque l'on passe de l'air pur à l'air pollué. On utilise dans ce cas des oxydes métalliques semi-conducteurs de type n dans lesquels les porteurs majoritaires sont des électrons. L'adsorption d'un gaz réducteur (donneur d'électrons) conduit alors à une augmentation de la conductivité électrique. Inversement, un semi-conducteur type p sera utilisé pour la détection d'un gaz oxydant. Dans les deux cas, ce transfert de charge nécessite l'ionisation du gaz au contact du matériau et ceci justifie le choix de matériaux présentant une grande activité catalytique.

Les oxydes métalliques utilisés doivent leurs propriétés semi-conductrices à la présence dans leur réseau cristallin de défauts ponctuels plus ou moins ionisés. Ces oxydes présentent alors un écart de stœchiométrie *x* qui implique des écritures MO_{1-x}, $M_{1+x}O$, MO_{1+x}, $M_{1-x}O$ (M = métal et O = oxygène), selon la nature des défauts prédominants. Par réaction avec un gaz oxydant ou réducteur, l'oxyde du réseau peut évoluer par augmentation ou diminution de la valeur de *x*. Comme pour la chimisorption d'un gaz, une telle interaction modifie les propriétés électriques du matériau.

D’autres phénomènes résultants de l’interaction entre ces matériaux et une phase gazeuse peuvent aussi contribuer à des variations de conductivité électrique dans ces matériaux. Ceci constitue à la fois une richesse pour leur emploi en tant que capteur de gaz, mais souligne aussi la difficulté que l’on rencontre pour maîtriser leur développement technologique.

2.3 OXYDES D’AZOTE

2.3.1. ORIGINES DES OXYDES D'AZOTE

75% de la quantité de NOx, se trouvant dans l’atmosphère est produite par les sources humaines. Les oxydes d’azote nocifs sont généralement générés par les procédés de combustion utilisés dans les sources stationnaires (centrales électriques, crématoires de déchets, chauffage au charbon, fours industriels, production d’engrais…..) et les sources en mouvement (systèmes de transport).

Les gaz d’échappement contiennent des produits provenant de la combustion incomplète comme les suies ou le monoxyde de carbone. La présence d’azote lors de la combustion conduit à la formation de différents oxydes d’azote, dont 95% existent sous forme de monoxyde d’azote (NO).

2.3.2. EFFETS DES NOX

Ces gaz nocifs ont des conséquences fâcheuses et des effets divers sur la vie humaine et végétale à cause des dangers qu’ils présentent. Ces dangers directs comme les bronchites et les pneumonies rendent fragiles le système d’immunitaire augmentant la susceptibilité à l’action des agents pathogènes extérieurs (infection virale).

2.3.2.1 Effets des NOx sur la santé

Les études biologiques consacrées ces dernières années aux effets de NO sur la santé ont montré l’importance de NO (à des teneurs biologiques) dans certains métabolismes de notre organisme. Il a été rapporté que NO joue un rôle dans la transmission des informations nécessaires aux globules blancs pour détruire les tumeurs et les bactéries présentes dans le sang. NO joue également un rôle de neurotransmetteur dans le processus de dilatation des vaisseaux sanguins. Cependant si le NO est présent dans notre organisme à des concentrations lui permettent d’assurer des fonctions biologiques bénéfiques, le monoxyde d’azote émis dans l’atmosphère est un réel danger.

En présence de l'air, NO est oxydé en NO_2, cette transformation est d'autant plus rapide que les concentrations sont élevées ou que NO est exposé à la lumière solaire ou que des hydrocarbures imbrûlés soient présents.

Le NO_2 affecte sérieusement les voies respiratoires, puisqu'il est capable de diffuser dans les cellules alvéolaires et dans les vaisseaux capillaires des poumons pour détruire leurs structures et leur prédisposition à l'oxydation.

Des études épidémiologiques ont montré qu'une exposition d'un sujet normal pendant une période de 24h à des concentrations supérieurs à 0.05 ppm peut avoir des conséquences néfastes sur l'organisme. Toutefois il est à noter que cette valeur est souvent dépassée dans les agglomérations à fort trafic automobile.

2.3.2.2 Impact sur l'environnement

Si les phénomènes de déforestation que connaît actuellement la moitié Nord de notre planète, peuvent être attribuées aux différents contaminants introduits dans notre environnement, les pluies acides générées par la présence des NOx dans notre atmosphère, y sont responsables pour une grande partie.

En effet, les oxydes d'azote influencent les transformations photochimiques aussi bien au niveau de la troposphère que de la stratosphère pour conduire à la formation des pluies acides. NO est rapidement oxydé par l'ozone en NO_2 et les radicaux tel que OH et HO_2 sont transformés en HNO_2 et HO_2NO_2. Les pluies acides sont formées dans des couches supérieures des nuages, où les oxydes d'azotes réagissent avec l'eau, oxygène et les autres oxydants pour se transformer par la suite en HNO_3, qui, à cause de sa solubilité dans l'eau entraîne l'acidification des pluies de la neige ou du brouillard.

2.3.3. CHIMIE DE NOX

La chimie de NOx est, en elle même particulièrement lourde, en raison de la diversité des étapes d'oxydation que ces oxydes d'azote (NO, NO_2,….) peuvent afficher. L'oxydation de ces composés se manifeste dans la phase gazeuse en présence d'oxygène ou en présence de vapeur d'eau. Généralement, tous les oxydes NO_x sont solubles dans l'eau. Le tableau 2.1 résume la majorité des réactions possibles rencontrées dans la littérature et le tableau 2.2 donne un résumé descriptif des oxydes d'azote..

Réaction	logk en fonction de T (kN/m^2)	Référence
$2NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$	logk = 652,1/T – 0.7356	[10]
$2\ NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	logk = 12.6-5878/T	[11]
$NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O$	logk = 12.23 – 1018/T	[12]
$2\ NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$	logk = 2993/T – 9.226	[13]
$NO + NO_2 \leftrightarrow N_2O_3$	logk = 2072/T – 7.234	[13]
$NO(g) + NO_2\ (g) + H_2O(g) \leftrightarrow 2HNO_2\ (g)$	logk = 2051,17/T – 6,7328;	[13, 10]
$3\ NO_2\ (g) + H_2O(g) \leftrightarrow 2HNO_3(g) + NO(g)$	logk = 2003,8/T – 8,757;	[13, 10]
$4\ NO_2\ (g) + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$		[13, 10]
$2\ NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$		[12]
$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$ M = particule		[14]
$N_2O_5 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_3$		[11]
$N_2O_4(g) + 2H_2O \leftrightarrow 2H^+ + NO_2^- + NO_3^-$		[15]
$NO(g) + NO_2(g) + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + 2NO_2^-$		[15]
$N_2O_3(g) + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + 2NO_2^-$		[14, 16]
$2\ NO_2\ (g) + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + NO_2^- + NO_3^-$		[13, 114]
$HNO_2 \leftrightarrow H^+ + NO_2^-$		[10, 13]
$HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$		[13,16,15]
$2H\ NO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$		[13]

Tableau 2.1 : Réactions d'oxydation des oxydes d'azote possibles, rencontrés dans la littérature.

Formule	Nom systématique	Description
$N_2O(g)$	Monoxyde de diazote (oxyde nitreux)	Gaz incolore, assez peu réactif
NO(g)	Monoxyde d'azote (oxyde nitrique)	Gaz incolore, paramagnétique, réactif
$N_2O_3(g)$	Trioxyde de diazote	Solide bleu foncé (p.éb. 3,5°C) ; se dissocie en phase gazeuse en NO et NO_2
$NO_2(g)$	Dioxyde d'azote	Gaz brun rutilant, paramagnétique, réactif ; se dimérise de manière réversible en N_2O_4
N2O4(g)	Tétroxyde de diazote	Gaz incolore (p.éb. 21°C) ; se dissocie de manière réversible en NO_2
$N_2O_5(g)$	Pentoxyde de diazote	Solide ionique, incolore ; instable à l'état gazeux

Tableau 2.2 : Résumé descriptif des oxydes d'azote

2.4 REDUCTION DES POLLUANTS

Le danger direct des gaz nocifs envers la vie humaine, végétale et environnementale, incite à trouver les moyens et à en prendre de décision pour limiter les dégâts. La protection de la santé publique et de l'environnement justifie donc la nécessité de réduire les émissions des voitures à un niveau le plus bas possible. Ainsi des normes « antipollution » ont été élaborées et adoptées par de nombreux pays ; au Japon aux USA et au Canada (dès 1975). En juin 1985, les ministres de l'environnement de la communauté Européenne ont conclu un premier accord sur les niveaux d'émission admissibles des véhicules à essence, les textes concernant les voitures Diesel datent de 1992. Depuis, les normes sont devenues de plus en plus sévères comme le montre le tableau 2.3.

Type de moteur	Type de polluant	Normes européennes (g/km)				
		1989	1992	1996	2000	2005
Essence	CO	4.6	2.72	2.2	2.2	1.0
	$HC+NO_x$	1.23	0.97	0.5	0.35	0.18
Diesel	CO	3.7	2.72	1.0	0.64	0.53
	$HC+NO_x$	1.23	0.97	0.7	0.6	0.39
	Autres particules	_____	0.14	0.08	0.05	0.04

Tableau 2.3 : Evolution des réglementations de la communauté Européenne des émissions de polluants des véhicules légers de 1989 à 2005

2.4.1. PROCESSUS DE DENOX

L'émission de NO_x a atteint plus de 20 millions de tonnes par an aux seuls Etats Unis. Les systèmes de transport sont responsables de l'émission de 45% de ce total. 32% sont émis par les centrales thermiques.

Les 23% restants (soit 4.6 millions de tonnes) sont produits par les processus des secteurs stationnaires (les processus de chauffage et des turbines de gaz, l'industrie de l'automobile, …….)

Des mesures ont été prises pour conserver l'environnement (processus de $DeNO_x$). Dans ces dernières années, 392 centrales dans 22 états des Etats Unis se sont fixés comme objectif de diminuer l'émission des oxydes d'azote de 50% jusqu'en 2003. Malgré cette volonté, on est encore loin du compte, puisqu'on a noté une diminution de 500000 tonnes seulement.

L'utilisation des catalyseurs dans les processus de $DeNO_x$ est très répandue en raison de leur faible coût de leur grande efficacité. Pour la catalyse de $DeNO_x$, il existe plusieurs possibilités.

Le $DeNO_x$ dans le cas de la fabrication des voitures est réalisé par des catalyseurs d'alumine ou céramique à base de Pt-Rh et de Pd où le processus de la réduction catalytique sélective (Sélective Catalytique Réduction – SCR) est utilisé pour diminuer l'émission. Pendant ces processus de SCR, des oxydes d'azote (NO_x) se composant principalement de NO (~90%) et de NO_2 sont réduits par l'ammoniac en présence d'oxygène et d'un catalyseur approprié pour former comme produit ($N_2 + H_2O$) sans créer de polluants secondaires. Les réactions primaires intervenant dans le processus peuvent être écrites comme suit:

(a) $4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

(b) $4NH_3 + 2NO_2 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$

Bosch et Janssen [17] ont résumé les différents types de catalyseurs, examinés dans les années 1980, pour les processus de DeNOx. Les composants actifs choisis sont surtout le fer, le chrome, le vanadium supporté par TiO_2, Al_2O_3, les zéolites et divers combinaisons de ces oxydes [18].

Parmi ces processus d'élimination de NOx, c'est la réduction sélective par l'ammoniac en présence d'oxygène à travers un catalyseur (V_2O_5/TiO_2, WO_3 ou MoO_3) [19] qui est la plus répandue de point de vue commercial.

2.5 ADSORPTION – DESORPTION DE NO_X SUR DES SURFACES DE MATERIAUX DIFFERENTS

A travers l'étude bibliographique, les métaux les plus utilisés pour l'investigation de ces phénomènes sont les métaux de transition. Dans le tableau 2.4, nous avons rassemblé les métaux le plus utilisés pour l'étude de l'absorption et la désorption du monoxyde d'azote.

Nom de l'élément		Z	Période	groupe	structure
Fer	Fe	26			$4s^2 3d^6$
Cobalt	Co	27	4		$4s^2 3d^7$
Nickel	Ni	28			$4s^2 3d^8$
Rhuténium	Ru	44		VIII.	$5s^1 4d^7$
Rhodium	Rh	45	5		$5s^1 4d^8$
Palladium	Pd	46			$5s^0 4d^{10}$
Iridium	Ir	77			$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9$
Platine	Pt	78	6		$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^1$
Tungstène	W	74	6	VI.	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$

Tableau 2.4 : Métaux de transition les plus utilisés comme surface pour l'étude des phénomènes d'interaction avec les NOx.

Les métaux de transition occupent la zone du tableau périodique où se produit la transition entre le caractère métallique et non métallique des groupes principaux. Un bon nombre de ces matériaux (Fe, Ni, W, Cu) interviennent dans la plupart des alliages qui constituent les matériaux des diverses infrastructures et jouent un rôle fondamental dans les technologies modernes. Le platine comme l'or et l'argent servent de devises fortes, dans des circuits électroniques de haute performances.

Ces matériaux se caractérisent par des masses volumiques et des points de fusion élevés et se distinguent essentiellement des autres éléments par une conductibilité thermique et électrique plus ou moins élevée, par une haute tenue mécanique, une bonne ductilité, … qui croissent des isolants au métaux conducteurs, en passant par les semi-conducteurs.

La chimie des métaux de transition est déjà, en elle même, particulièrement riche en raison de la diversité par exemple des étapes d'oxydation que bon nombre de ces métaux peuvent afficher. Décrire des interactions entre un gaz NOx (NO, NO_2, …) et des surfaces solides n'est donc pas aussi simple. L'adsorption et la désorption sont deux phénomènes complexes de par leur diversité et à cause des propriétés très variées des oxydes d'azote. En effet, les propriétés de NOx sont plus complexes en comparaison avec celles en présence du monoxyde de carbone (CO) ou de l'oxygène (O_2). Il a été montré que la chimisorption de l'oxygène sur la surface des métaux du groupe du platine est toujours dissociative à basse pression et conduit à la formation de couches adsorbées atomiques. Alors que, sur ces mêmes surfaces et dans les mêmes conditions, c'est la chimisorption moléculaire qui prédomine dans le cas du monoxyde de carbone. Les oxydes d'azote montrent un comportement intermédiaire oscillant entre ces deux extrêmes. Au cours des interactions avec des surfaces, très souvent, ce sont des couches atomiques et moléculaires en mélange qui sont présents sur la surface. La quantité des molécules et des atomes adsorbés sont comparables à environ 350°C.

A part ce point, les possibilités de dissociation de NO_x sont beaucoup plus nombreuses que dans le cas de O_2 et/ou même de CO. L'énergie très élevée qui est nécessaire pour former de l'azote gaz (N_2) contribue à la grande stabilité de presque tous les types de l'oxyde d'azote. Ce qui conduit à la formation et la désorption de mélanges de produits gazeux possibles tels que : O_2, N_2, NO, N_2O et NO_2.

2.5.1. PHENOMENE DE CHIMISORPTION SUR LE PLATINE ET LE PALLADIUM

Plusieurs travaux [20-40] se sont orientés vers l'investigation de l'interaction (adsorption, désorption) de NO_x et des surfaces de métaux de transition. Ces métaux sont utilisés comme matériaux catalytiques ou comme capteurs de NO_x dans l'environnement et l'industrie.

Les premières études de l'adsorption de l'oxyde d'azote sur des surfaces élaborées à partir de monocristaux de métaux de transition sont celles de Lambert et col. [20, 21]. Ces auteurs ont examiné la réaction de CO et NO sur des surfaces de platine {111} et {110} par analyse LEED et spectroscopie d'électron Auger. Bonzel et col [22, 23] ont étudié le phénomène de chimisorption de NO sur du platine {100}.

Sur la base de leurs résultats, on peut constater que, sur ces surfaces compactes de Platine, l'adsorption de NO est moléculaire à température ambiante. Sur la surface {111} du platine, un état adsorbé de NO a été mis en évidence avec une énergie d'adsorption d'environ 115 kJ/mol. deux états, notés α et β, ont été déterminés lors de la désorption thermique de la surface {110} du platine [21], avec des énergies de désorption autour de 96 et 116 kJ/mol, respectivement.

L'étude par analyse UPS de l'adsorption de NO sur Pt {100} [23], montre que la molécule de NO adsorbé forme une liaison avec la surface à travers de l'azote dans une configuration "bent" (avec un angle Métal – N – O inférieur à 180°). Ces résultats ont été confirmés par des mesures de HREELS [96].

Quand ces surfaces (de bas indices) sont chauffées la dissociation partielle de NO se manifeste, et des produits de désorption formés de N_2, O_2, NO et N_2O sont observés. Sur la surface {100}, la dissociation se manifeste vers 450-490 K, en parallèle avec la désorption de NO [21]. Sur la surface {110}, l'état α-NO se désorbe complètement comme NO et l'état β-NO possédant une liaison plus forte, se dissocie avant la désorption.

Davies et Lambert [25] ont étudié l'interaction de NO avec la surface {331} du palladium entre 300 et 1000 K, pour examiner l'influence possible des états de surface sur le processus de la dissociation et la recombinaison dans les couches adsorbées. Ces auteurs ont constaté que la chimisorption de NO est non-dissociative à 300 K, cependant, la dissociation commence à environ 450 K et augmente avec la couverture. L'énergie de désorption des molécules NO a été évaluée à environ 140 kJ/mol sur Pd{331} [26, 27]. De plus, les états de surface ne jouent pas de rôle important dans le comportement de la dissociation de NO sur une surface en palladium.

2.5.2. PHENOMENE DE CHIMISORPTION SUR NICKEL ET LE COBALT

Ces deux métaux de transition, dans le schémas de Broden et col [28] sont considérés comme la frontière concernant le processus de l'adsorption dissociative ou moléculaire de NO. Le processus de l'adsorption de NO sur la surface du Co et du Ni montre des grandes similitudes [29].

NO s'adsorbe comme molécule sur Ni{111} à basse température (< 150 K), mais au dessus de 150 K, la dissociation se manifeste en formant une couche mixte d'atomes et de molécules adsorbés à la surface. Si on augmente la température, la dissociation devient complète.

Dans l'étude de l'adsorption de NO sur le cobalt , Bridge et Lambert [29] ont remarqué que l'adsorption est complètement dissociative à température ambiante. Ce sont des couches adsorbées de N + O dissociés qui se forment sur la surface, et pendant la désorption thermique, ce sont des molécules de diazote N_2 qui quittent la surface à 800 K. Par conséquent, à cause de cette perte d'azote, c'est le CoO qui reste fixé sur la surface. Cet effet est identique au cas du nickel. La désorption de N_2 peut être expliquée par l'interaction attractive entre les atomes d'azote adsorbés sur la surface [30].

Price et col [31] ont étudié la chimisorption de NO sur Ni{110}. Ils ont constaté la formation de couches de mélange adsorbé – molécules et atomes dissociés – à température ambiante. Pendant la désorption thermique, des molécules NO ont été observées (E_a ~125 kJ/mol) dans le cas d'une couverture élevée, ainsi que la désorption de molécules N_2 observée à 860 K. Une comparaison de l'adsorption de NO sur la surface de Ni propre et de Ni pré-oxydé a été effectuée par les auteurs [39]. Sur la surface propre, ils ont noté une dissociation complète de NO sans effet d'oxydation de la surface pour un flux de NO < 6000 L. Par contre, à température ambiante et dans le cas d'un flux de NO plus élevé (> $12.4*10^7$L), ils ont noté la formation de liaison NiO sur la surface et la présence de N_2 dans la phase gazeuse. Sur le Ni pré-oxydé, ils ont observé la formation de produits réduits et oxydés de NO, comme NO_3^-, NO_2^-, NO et N_2.

2.5.3. PHENOMENE DE CHIMISORPTION SUR RHUTENIUM, RHODIUM ET IRIDIUM

Rhuténium, Rhodium et Iridium sont les derniers métaux de transition sur lesquels des couches mélangées adsorbées (moléculaires et atomiques dissociées) sont attendues au cours de l'adsorption du monoxyde d'azote à température ambiante [28]. Des études HREELS de la chimisorption de NO sur les surfaces {0001}, {1010} et {1011} du rhuténium ont été publiées par Thomas et Weinberg [32]. Ils ont observé deux états moléculaires d'adsorption correspondant à une molécule NO liée à un atome du métal (linéaire) et à une molécule NO liée à deux atomes voisins du métal (bridging site) à 130 K. En augmentant la température, les molécules NO en mode "bridging" se dissocient totalement à 316 K, par contre, les molécules NO linéaires se désorbent sous forme moléculaire à T < 500 K.

La chimisorption de NO sur la surface {111} et {100} de l'iridium a été étudiée par Kanski et Rhodin [33]. L'adsorption est partiellement dissociative à 295 K sur les deux surfaces. Pendant la désorption thermique, on note la manifestation de N_2 et O_2 à 500 et 1300 K ({111}) et 450 et 1250 K respectivement.

Castner et col. [34, 35] ont étudié l'adsorption de NO sur la surface {111}, {100}, {755} et {331} du rhodium. L'adsorption est dissociative quand la couverture est moins élevée. L'adsorption moléculaire se manifeste quand on augmente le taux de recouvrement. Pendant la désorption thermique, ce sont des produits comme N_2, NO et N_2O qui sont présents en proportions différentes et qui dépendent du taux de recouvrement.

2.5.4. PHENOMENE DE CHIMISORPTION SUR TUNGSTENE ET LE FER

Des études par spectroscopie XPS/UPS ont porté sur l'adsorption du monoxyde d'azote sur une surface de fer polycristallin [36]. L'adsorption est dissociative à 85 K avec quelques molécules de NO dans le cas d'un taux de recouvrement très élevée. La dissociation devient totale vers 295 K avec formation d'une phase mélangée de Fe – N - O sur la surface.

En ce qui concerne le tungstène, l'adsorption de NO est moléculaire à température ambiante et la dissociation a une énergie d'activation d'environ 197 kJ/mol conduisant à la production de N_2 à 1000 K. Par contre, dans de récentes études [37, 38], ces auteurs affirment que la dissociation est complète à température ambiante, d'autre part, Bhattacharya [39] a observé deux états de surface dissociés correspondant à NO sur W{100} à température ambiante.

Isa et Saleh [40] ont examiné l'interaction, à basse pression, de N_2O sur des surfaces en Fe, Ni, W et Pd. Les auteurs ont observé une chimisorption dissociative et rapide avec la production de N_2 dans le cas des quatre surfaces et la formation de l'oxyde sur les surfaces du fer et du nickel à 195 K et 300 K respectivement. En ce qui concerne le tungstène, la formation de l'oxyde surfacique était moins élevée et peut être le résultat d'une adsorption dissociative totale parallèle selon la réaction : $[N_2O_{(g)} \rightarrow 2N_{(a)} + O_{(a)}]$. L'azote adsorbé est lié très fortement pour qu'il puisse se désorber, comme N_2 dans les conditions de température appliquées par ces auteurs.

Weinberg et Merril [41] ont constaté que la chimisorption de N_2O sur W{100} à la température d'environ 300 K est suivie de deux étapes de désorption de N_2 vers 1000 et 1275 K. Sur la base de leurs observations, ils ont construit un modèle de décomposition :

$$\begin{array}{ccccccccc} & & N_2(g) & & \beta_1\text{-}N_2(g) & & \beta_2\text{-}N_2(g) & & \\ & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \\ N_2O + W & \rightarrow & WNO(a) & \rightarrow & W_2NO_2(a) & \rightarrow & WO(a) & & \end{array}$$

Fuggle et Menzel [42] ont présenté des résultats détaillés sur les études par XPS, UPS et XANES de l'adsorption de N_2O et NO_2 sur W{110}. Ils ont trouvé que l'adsorption de N_2O et NO_2 est dissociative à 100 K. En augmentant le flux de gaz, ce sont des couches condensées de N_2O et N_2O_4 qui se forment. Les deux types d'adsorbants se dissocient complètement à 300 K (N_2 ne s'adsorbe pas sur W {110} dans ces conditions). Ceci est dû à la grande affinité de W à N(a). La couche formée est toujours déficiente en azote comparée à la stœchiométrie des adsorbants qui reste raisonnable par rapport à la première étape dans le schémas de Weinberg et Merril [41].

2.6 CAPTEURS DE CONTROLE DE NO_X

L'automobile, est plus largement les transports routiers sont considérés comme une des sources principales de la pollution atmosphérique. Ils contribuent d'une façon importante à la dégradation de la qualité de l'air par leurs émissions qui contiennent du monoxyde de carbone (CO), des hydrocarbures imbrûlés (HC) et des oxydes d'azote NOx auxquelles s'ajoutent des composés soufrés (H_2S et SO_2) et des particules de carbone dans le cas des moteurs Diesel.

Avec le développement industriel et l'expansion du marché de l'automobile, la pollution atmosphérique ne pouvait que s'amplifier. En effet, en 1901, il y avait 3000 voitures en circulation dans le monde ; on en comptait 118 millions en 1959. En 1988 le parc mondial a été estimé, véhicules utilitaires compris, à 259 millions. Sachant que chaque année une voiture de cylindrée moyenne (5 à 6 chevaux fiscaux, moteur à essence) rejette dans l'atmosphère 270 kg d'oxyde de carbone, 30 kg d'oxyde d'azote et 25 kg d'hydrocarbures imbrûlés, on comprend que la dépollution soit devenue une nécessité en raison des nuisances engendrées sur l'environnement et la santé humaine.

2.6.1. CAPTEURS A ELECTROLYTE SOLIDE

Des capteurs solides capables de détecter des oxydes d'azote (NO et NO_2) sont extrêmement nécessaires pour vérifier le processus de la combustion dans les voitures et contrôler les gaz échappés dans l'atmosphère.

Les premières utilisations des électrolytes solides dans des cellules de mesure datent du début du siècle. Des brevets couvrant l'analyse des gaz furent déposés à la fin des années cinquante. La production industrielle de ces capteurs s'est développée depuis la fin des années soixante. Outre la mesure de la pression partielle d'oxygène, les cellules potentiométriques sont utilisées pour la détermination de grandeurs thermodynamiques et la mesure de l'activité de l'oxygène dissous dans les métaux. Le capteur à oxygène est le seul capteur de ce type connaissant à l'heure actuelle un développement industriel important. Des capteurs pour d'autres gaz (Cl_2, SO_2, SO_3, CO_2, NO_2, Sx, H_2 …) font l'objet de recherches intensives, certaines au stade du pré-développement.

A notre connaissance, à ce jour, aucun capteur à NOx n'est mis en pratique à l'échelle industrielle, à l'exception de quelques applications à des températures limitées [132]. Citons, par exemple, comme capteur à NO_2, le capteur potentiométrique à électrolyte solide ($Ag/Ba(NO_3)_2$, $AgCl/Pt$; 500°C). Ces applications sont encore au niveau utilisation en laboratoire et il reste beaucoup de problèmes à résoudre pour améliorer ces capteurs, et les mettre à profit de divers secteurs de l'industrie, en particulier, l'industrie automobile :

- Les solides électrolytiques des capteurs doivent être assez stables chimiquement pour pouvoir résister aux conditions extrêmes de la dans une atmosphère extrême
- Il est nécessaire que les capteurs soient extrêmement sensibles au gaz à détecter (CO, NO, NO_2) (quelques dizaines de ppm de NO_x)
- La température de fonctionnement de ces capteurs est limitée par le point d'ébullition des matériaux auxiliaires utilisés dans ces systèmes, pourtant le fonctionnement à haute température est une condition nécessaire pour le contrôle des gaz d'échappement.

Malgré ces difficultés, les recherches n'ont cessé de se développer. N. Yamazoe et N. Miura [43] ont développé des solides électrolytiques pour capteurs de NOx en orientant leurs investigations vers d'autres matériaux. Ces capteurs peuvent, en effet détecter du NO_2 (20 ppm) dans l'air. La réponse en fonction de la concentration de NO_2 montre la réduction de NO_2 par un électron. Ces capteurs sont composés d'une phase conductrice Na^+ et d'une phase auxiliaire $NaNO_3$, et ils peuvent fonctionner en dessous du point de fusion de $NaNO_3$ (307°C). En changeant la phase auxiliaire $NaNO_3$ par un système binaire $Ba(NO_3)_2$-$Na\ NO_3$, le capteur a pu fonctionner jusqu'à une température de 450°C. Pour la détection de NO, le même système est mis en évidence en remplaçant $NaNO_3$ par $NaNO_2$. Bien que le mécanisme de ces capteurs soit encore inconnu, les réactions mises en jeu pour décrire ces interactions, dans le cas des matériaux $NaNO_3$ et $NaNO_2$ respectivement, sont données :

$$Na^+ + NO_2 + (1/2)O_2 + e^- = NaNO_3$$

$$Na^+ + NO + (1/2)O_2 + e^- = NaNO_2$$

Ces réactions sont en accord avec la réduction de NO_2 ou NO par un électron. En outre, elles ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent que la réponse au NO_2 et/ou au NO est indépendante de la pression partielle de l'oxygène. Pour éclaircir ce point particulier, des études sont en cours de développement.

2.6.2. OXYDES SEMI-CONDUCTEURS COMME COMPOSES DE BASE DE DEPOT

2.6.2.1 Choix des matériaux

Un certain nombre d'oxydes peuvent être décrits comme constitués par un assemblage de polyèdres MO_6 (octaèdres), MO_4 (tétraédres) MO_7 (bipyramide-pentagonale).

Parmi ces oxydes, le trioxyde de tungstène a été largement étudié. La structure de ces oxydes WO_3 est dérivée de celle de ReO_3. C'est une structure cubique toutes faces centrées où les octaèdres régulier sont liés les un aux autres par leurs 6 sommets.

Si la structure de base ReO_3 s'étend à l'infini dans les trois directions on obtient l'oxyde WO_3. Si la structure de base s'étend à l'infini dans deux directions seulement formant des blocs d'épaisseur finie, il existe deux moyens de relier ces blocs pour former des structures tridimensionnelles. Dans le premier cas, les blocs sont reliés par mise en commun d'arêtes des octaèdres formant ainsi une structure de cisaillement (figure 2.3) La formule générale de ces composés est M_nO_{3n-1}. Les plans de cisaillement se répètent à intervalles réguliers et une phase diffère d'une autre uniquement par leur périodicité (taille des blocs de structure ReO_3 régulière).

Une autre série de formule général M_nO_{3n-2} peut être envisagée Le composé le mieux connu est $W_{20}O_{58}$ dans la structure duquel des groupes de 6 octaèdres mettent en commun leurs arrêtes.

Dans le deuxième cas, les blocs peuvent se réunir par des tétraèdres. Dans cette structure, la principal différence réside dans l'orientation relative des blocs.

2.6.2.2 Non stœchiométrie dans les oxydes métalliques

Les différents modèles proposés pour la formation des structures de cisaillement au cours de la réduction d'un cristal de type ReO_3 différent surtout par les mécanismes d'ordonnancement et de rassemblement des lacunes d'oxygène formées au début de la réduction. Leur rassemblement en parois ou plans se produit pour une concentration critique mais faible. Le cisaillement a pour effet d'annihiler ces lacunes et de diviser l'ensemble de la structure en lamelles.

Si la mise en évidence des structures de cisaillements est possible lorsque l'écart à la stœchiométrie est relativement important ($WO_{2,90} = W_{20}O_{58}$; $WO_{2,95} = W_{40}O_{118}$) il n'en est pas de même lorsque la phase WO_{3-x} est proche de la stœchiométrie. Déjà dans $W_{40}O_{118}$, l'écartement des plans de cisaillement est double de celui rencontré dans $W_{20}O_{58}$, pour $x<0,01$, on arrive naturellement à des plans de cisaillement séparés par des blocs de plusieurs centaines d'octaèdres. Certaines mesures physiques, électriques notamment, peuvent alors fournir des renseignements intéressants.

A une température donnée et donc pour une forme cristallographique déterminée de WO_3, la résistivité décroît lorsque la teneur en oxygène diminue (Figure 2.1) [44].

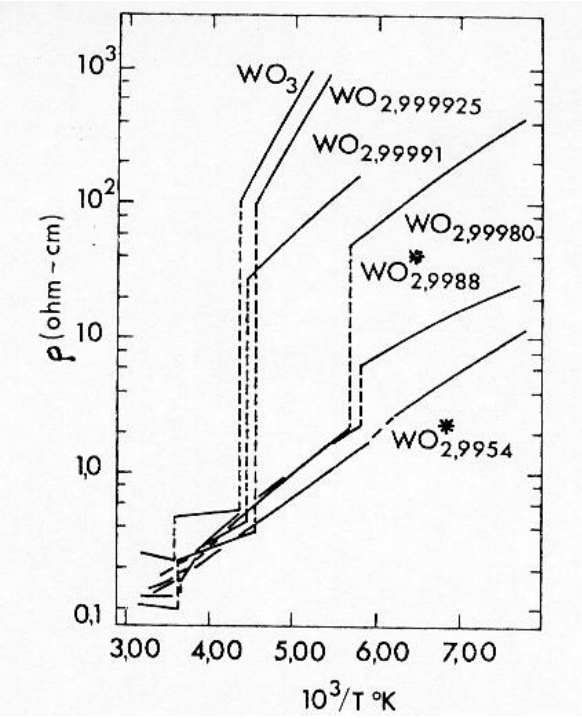


Figure 2.1 : Variation en fonction de la température de la résistivité le long de l'axe principal de cristaux de WO_3 non stœchiométrique.

Simultanément la concentration n en porteurs, déduite de mesures d'effet Hall, augmente. Des valeurs de la conductivité $\sigma=\eta e\mu$ et de la constante de Hall $RH=-1/\eta e$ on déduit la mobilité des porteurs. On constate que cette mobilité décroît lorsque la teneur en oxygène diminue. Il n'est pas possible de rendre compte de l'ensemble des résultats observés en supposant une distribution désordonnées des lacunes, même pour les très faibles valeurs de x que nous considérons. On peut supposer que les effets d'ordre et d'association apparaissent dès que x atteint une valeur de l'ordre de 0,0001. La meilleure interprétation consiste probablement à considérer que la phase non stœchiométrique WO_{3-x} est constituée par un assemblage de région, les unes formées de WO_3 pur, les autres contenant les défauts. Le transfert d'électrons d'une région à une autre nécessite le saut à travers une zone de désordre. Il semble finalement exister entre la région WO_3 et la région à défauts une sorte de barrière de potentiel dont la nature exacte est inconnue mais qui n'est peut être pas très différente d'une jonction p-n.

2.6.2.3 Etude structurale du trioxyde de tungstène.

WO_3 existe sous différentes formes dans lesquelles le réseau du tungstène est toujours irrégulier, la nature de la distorsion est fonction de la température.

Les différentes formes cristallographiques de WO_3 ont été clairement définies par différents auteurs [45, 46]. Avec l'aide de leurs diverses études il a été possible de construire un tableau (tableau 2.5) dans lequel on retrouve toutes les données sur l'état de structure de cet oxyde. Ces différentes phases de WO_3 existent dans des domaines de température bien définis.

Phases	Symétrie	Groupe d'espace	Domaine de température
α-WO_3	Tétragonale	P4/nmm	$\geq$ 720°C
β- WO_3	Orthorhombique	Pmnb	de 320°C à 720°C
γ- WO_3	Monoclinique	$P2_1/n$	de 17°C à 320°C
δ- WO_3	Triclinique	$P1^-$	de -40°C à 17°C
ε- WO_3	Monoclinique	Pc	$\leq$ -40°C

Tableau 2.5 : Structures du trioxyde de tungstène

Le WO_3 est un oxyde dont le métal de transition est dans un état d'oxydation +6 et en configuration d°. La structure monoclinique simple est décrite par un réseau formé d'un empilement tridimensionnel d'octaèdres (WO_6) (figure 2.2), reliés entre eux par des atomes pontants. Leur changement de structure peut résulter :

- de la rotation des octaèdres
- du déplacement des anions ou des cations
- de la distorsion des octaèdres

Globalement la structure de WO_3 peut être décrite comme la déformation d'un modèle cubique idéal (ReO_3), due précisément à la distorsion des octaèdres.

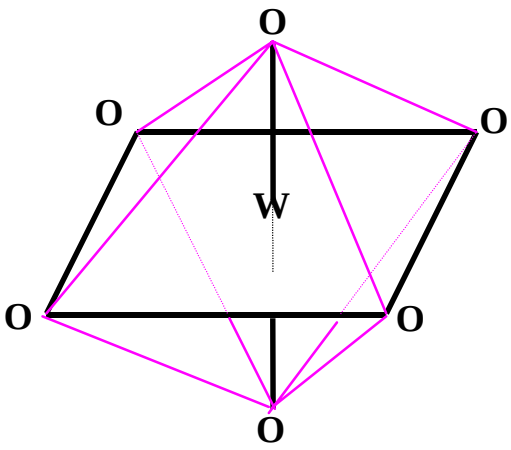


Figure 2.2 : Octaèdre régulier (représentation simplifiée)

Il en résulte donc différentes formes cristallographiques dont les paramètres diffèrent sont donnés dans le tableau 2.6 [46].

Structure	a (A°)	b (A°)	c (A°)	α	β	γ
δ- WO_3	7.31	7.52	7.69	88.8°	90.9°	90.9°
γ- WO_3	7.30	7.54	7.69	90°	90.9°	90°
β- WO_3	7.34	7.57	7.75	90°	90°	90°
α- WO_3	5.25	5.25	3.92	90°	90°	90°

Tableau 2.6 : Les paramètres des différentes formes cristallographiques de WO_3

Le WO_3, comme c'est le cas des oxydes des métaux de transition, possède une concentration de vacances d'oxygène, fonction de la température. Plusieurs auteurs [9, 10, 11, 45] se sont intéressés à l'étude des composés WO_{3-x}. Par réduction du WO_3, on peut former plusieurs types de WO_{3-x} avec différentes compositions, donc avec différentes valeurs de x. Les travaux les plus importants sont ceux de Igughi et collaborateurs [45]. Ces auteurs ont montré que selon les valeurs de x et de la température d'étude, on forme un ensemble de plans cristallographiques (crystallogrphic shear planes : *c.s. planes*). L'organisation et la direction de ces plans dépendent du déficit en atome d'oxygène donc de x. La figure 2.3 montre ces plans dans le cas de différents composés WO_{3-x}.

Ils ont aussi constaté que dans le cas du composé légèrement réduit, il existe des plans (120) isolés et distribués au hasard en amas (ou clusters). Quand on augmente le degré de réduction, on note la présence de plans (102) et (103) de plus en plus organisés.

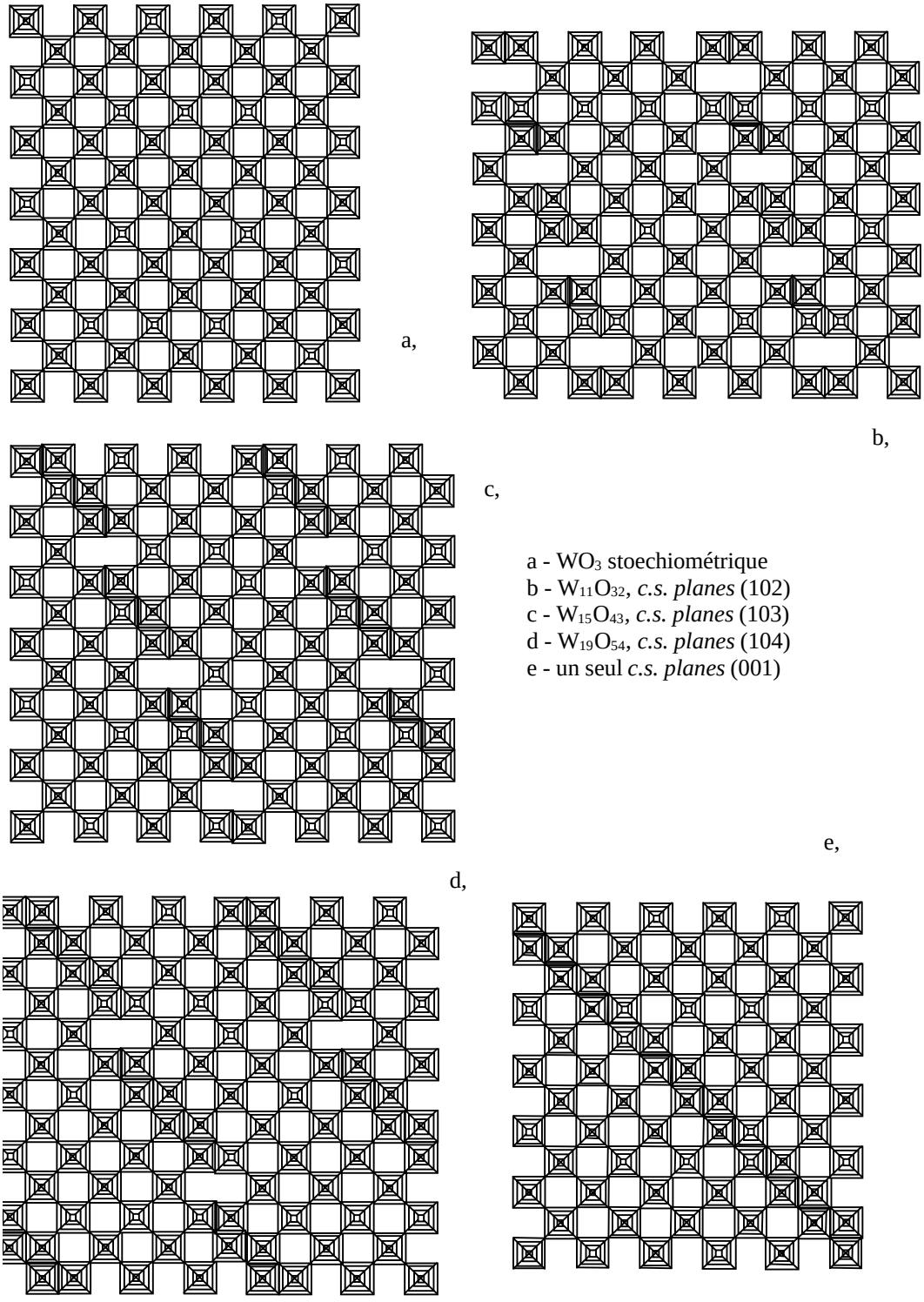


Figure 2.3 : Représentation idéale de quelques oxydes de tungstène non stœchiométriques

2.6.2.4 Résumé

Les propriétés physico-chimiques du trioxyde de tungstène ont été largement étudiées. Ce composé d'élaboration riche et facile, possède une certaine stabilité ainsi qu'une similitude avec la structure perovskite. Ces dernières années, le WO_3 a pris de l'importance dans le secteur industriel. Il est utilisé en catalyse. Actuellement il est utilisé comme composé de dépôt pour former des couches épaisses ou minces sur substrat.

Dans le but de contrôler la richesse des gaz d'échappement du mélange du carburant des moteurs, en NOx, l'oxyde de tungstène est choisi pour fabriquer des capteurs de détection de NO_2.

Le trioxyde de tungstène est actuellement utilisé comme matériau de base pour les capteurs chimiques. Il est bien étudié à cause de ses propriétés électriques, catalytiques et photochromiques. En effet le WO_3, isolant à température ambiante pourrait présenter un écart par rapport à la composition chimique normale [9, 10, 11]. Ce qui est très intéressant du point de vue électrique.

2.7 CAPTEURS DE CONTROLE DE NOX A BASE DE WO_3

Ces dernières années à cause de leurs applications très importantes et de plus en plus urgentes la recherche meilleur solution capteur de NO_x, qui soit d'une part sensible, mais aussi sélectif, et stable, et d'autre part peu onéreux pour le fabriquer en grande quantité, s'est orienté vers les oxydes semi-conducteurs à base de WO_3 déposé sur un support. Plusieurs chercheurs se sont penchés sur l'étude du matériau de WO_3 élaboré par différentes méthodes, notamment par des techniques d'élaboration de couches épaisses (technique du sol-gel et de la sérigraphie) et de couches minces (pulvérisation, évaporation thermique, CVD etc).

La structure des capteurs étudiés diffère avec le type du support, des électrodes de chauffage et de mesures électriques et surtout avec la manière d'élaboration de la partie sensible du capteur (WO_3). Plusieurs articles décrivent des capteurs de WO_3 supporté par l'alumine [48, 60], silice [50, 60], le saphir [52] ou le Si_3N_4. [51]; équipés par différentes structures et différents type d'électrodes de chauffage et de mesure électrique (Pt, Au). Le but commun de ces dispositifs est la miniaturisation et la baisse des coûts en plus du meilleur fonctionnement bien sur.

2.7.1. CAPTEURS DE WO_3

Chung et col [48] ont étudié des capteurs d'oxyde de tungstène à base de couches épaisses élaborées par sérigraphie à partir de poudres de WO_3 commercial déposées sur alumine. Ils ont suivi la sensibilité des capteurs, ayant subit différents traitements thermiques (température de calcination) pendant l'élaboration, à 100 ppm de NO_2.

La température de calcination peut modifier significativement la structure et la morphologie de la couche déposée de WO_3. Notamment, en changeant les conditions de la calcination (température et durée), on peut arriver à des matériaux avec des grains de WO_3 de différentes tailles et de différentes concentrations de vacances d'oxygène. Le changement de taille moyenne des grains de WO_3 peut modifier le processus de la détection et donc la sensibilité [38, 50]. C'est pourquoi le contrôle de ces paramètres d'élaboration est très importants. Les auteurs [48] ont étudié la sensibilité de NO_2 de couches de WO_3 calciné à 600, 700, et 800°C dans un domaine de température compris entre 70-300 °C. Ils ont observé la meilleure sensibilité à 100°C pour 100 ppm de NO_2 dans le cas de la couche traitée à 700°C. Ils ont montré que la morphologie (taille des grains, surface spécifique) et la concentration des vacances d'oxygène dépendent des conditions de calcination et influencent énormément la sensibilité.

Lee et col. [51] ont examiné des micro-capteurs de WO_3. Ils ont déposé une couche mince de WO_3 par évaporation thermique sur un substrat de $Si_3N_4/SiO_2/Si_3N_4$ équipé par des électrodes de chauffage en platine. L'étude de la sensibilité de ces capteurs est suivie entre 250 et 300°C, sous l'influence d'un flux variant de 0 à 30ppm de NO_2. La sensibilité varie linéairement avec la concentration de NO_2 et atteint son maximum vers 300°C. En plus les réponses sont rapides à l'arrivée de NO_2 (1-2 min.).

Manno et col. [50] ont élaboré des couches minces de WO_3 dans différentes conditions d'atmosphère de pulvérisation. Ils ont constaté que la résistance de ces couches augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxygène dans l'atmosphère pendant la pulvérisation. Les capteurs étaient équipés avec des électrodes en or pour les mesures électriques. Les couches minces pulvérisées sont très sensibles pour des concentrations < 10 ppm de NO_2, et la réponse des capteurs est très rapide (environ 40 s). Toutes les couches atteignaient le maximum de sensibilité à la même température (180°C). La couche la plus sensible était celle qui avait été pulvérisée dans une atmosphère contenant 10% d'oxygène. La sensibilité augmente avec l'augmentation de la taille des grains, passe par un maximum et puis diminue. La valeur de la sensibilité maximale est atteinte quand le rayon des grains atteint le même ordre de grandeur que la longueur de Debye (LD).

Sun et col [52] ont étudié l'importance de la structure de la surface (inhomogéneité et porosité) dans l'adsorption du processus de la détection de NO_2. Ils ont préparé des échantillons par évaporation à partir de poudre commerciale sur le substrat de saphir. Ils ont examiné la sensibilité à NO_2 des couches traitées à différentes températures (400, 500 et 600°C) entre 200°C et 400°C.

La réponse (sensibilité et temps de réponse) des capteurs pour différentes concentrations de NO_2 (1-100 ppm) dépend fortement de la morphologie des couches (taille de grains, surface spécifique, porosité). Pour expliquer le changement de la résistance pendant l'adsorption des molécules de gaz sur la surface des oxydes semi-conducteurs, c'est le modèle basé sur l'équation de barrière de Schottky qui est le plus acceptable. Dans le cas d'un voltage de test bas, la résistance R dépendant de l'atmosphère ambiante peut être exprimée par la relation suivante [53, 54]:

$$R = k/Ate*exp(e\Phi_s/kT)$$

où e est la charge de l'électron, k et A sont les constantes de Boltzman et Richardson, respectivement. La barrière Φ_s peut être exprimée comme une fonction de la couverture de la surface Θ.

$$\Phi_s = eN_s^2\,\Theta^2/2\varepsilon\varepsilon_0 N_D$$

où N_s est le nombre de charges par unité de surface, N_D le nombre des états de donneurs ionisés par unité de volume et $\varepsilon\varepsilon_0$ représente la permittivité du semi-conducteur. La résistance est par conséquent, une fonction exponentielle du Θ^2.

En ce qui concerne l'étude des phénomènes d'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide, la première étude fondamentale est celle de Langmuir portant sur l'adsorption d'une monocouche sur une surface homogène du solide, sans interactions latérales dans la phase surfacique [55]. Après cette première approximation, la théorie a été étendue à l'adsorption de la monocouche avec des interactions attractives latérales, ensuite à l'adsorption de la multicouche sur une surface homogène et enfin à l'adsorption sur une surface hétérogène énergiquement. Plusieurs équations des isothermes d'adsorption comme celle de Langmuir [56**]**, Freundlich [57**]** et BET [58**]** étaient appliquées pour calculer la couverture de la surface sur des capteurs semi-conducteur. Malheureusement les propriétés géométriques et chimiques des surfaces des solides ne sont pas considérées dans ces équations existantes pour les capteurs. Sun et col [59] ont appliqué l'équation de Langmuir – Freundlich avec un paramètre d'hétérogénéité pour introduire l'influence des adsorbants à l'adsorption du gaz :

$$\Theta(p) = (\kappa p/1+\kappa p)^{\nu}$$

où κ est la constante de l'adsorption, p est la pression partielle du gaz, ν est le paramètre d'hétérogénéité de l'adsorbant, sa valeur est comprise entre 0 et 1.

La sensibilité du gaz peut ainsi être exprimée en fonction de la pression partielle et du paramètre d'hétérogénéité :

$$S = \exp[e^2 N_s^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 kTN_D(\kappa p/1+\kappa p)^{2\nu}]$$

Quand $\kappa p << 1$ on arrive à :

$$\log(\log S) = \log B + 2\nu \log(\kappa p)$$

où $B = e^2 N_s^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 kTN_D$

Dans ce cas, la courbe de log(logS) en fonction de log(κp) est une droite de pente 2ν. Dans la littérature, différentes équations mathématiques sont présentées pour décrire la relation entre la sensibilité et la concentration, par exemple la relation linéaire entre ln(lnS) + lnS et lnp [56] ou log(logS) et logp [57]. Ces équations sont basées sur l'adsorption homogène et elles peuvent être considérées comme une solution particulière de l'équation (5) avec une valeur constante de κ.

D.Lee et col. [60] ont étudié des couches de WO_3 déposé par évaporation sur différents substrats : alumine, alumine polie**,** et silice équipées par des électrodes de platine pour les mesures électriques. La rugosité de ces substrats est différente. La meilleure sensibilité de NO_2 (10-70 ppm) a été observée pour la couche déposée sur alumine non polie à la température 300°C et le minimum de sensibilité pour la couche sur silice. La rugosité des couches de WO_3 s'accorde avec celle du substrat sur lequel ces couches étaient déposées. En augmentant leur rugosité, la sensibilité des couches de WO_3 augmente aussi, donc la morphologie de la surface influence énormément la sensibilité.

2.7.2. Effet de la taille des grains de WO_3 sur la sensibilite de NO_2

J. Tamaki et col. [49] ont étudié l'effet de la taille des grains de WO_3 sur la sensibilité de NO_2 en utilisant des couches frittées élaborées à partir des poudres de WO_3. La cinétique de l'adsorption et la désorption varie avec la taille des grains de WO_3 (20-57 nm). Les auteurs ont suivi la variation de la sensibilité de ces couches en appliquant différentes concentrations de NO_2 (5, 10 ppm) à 300°C. Ils ont noté des valeurs de sensibilité beaucoup plus élevées pour 5 et 10 ppm de NO_2 en utilisant des tailles de grains autour de 25-30 nm. Ce qui n'est pas le cas pour des tailles plus importantes (D>30 nm). En effet, en dessous de 30 nm, quand la taille diminue, la sensibilité augmente rapidement, par contre, dans le cas de D>30nm la sensibilité est presque constante.

Les auteurs ont expliqué ce phénomène par la formation d'une région de charge surfacique qui se manifeste dans la région surfacique des grains sous l'influence des gaz adsorbés (NO_2). En désignant l'épaisseur de cette région de charge par L, le diamètre des grains par D, nous donnons une illustration schématique de ce phénomène (figure 2.4).

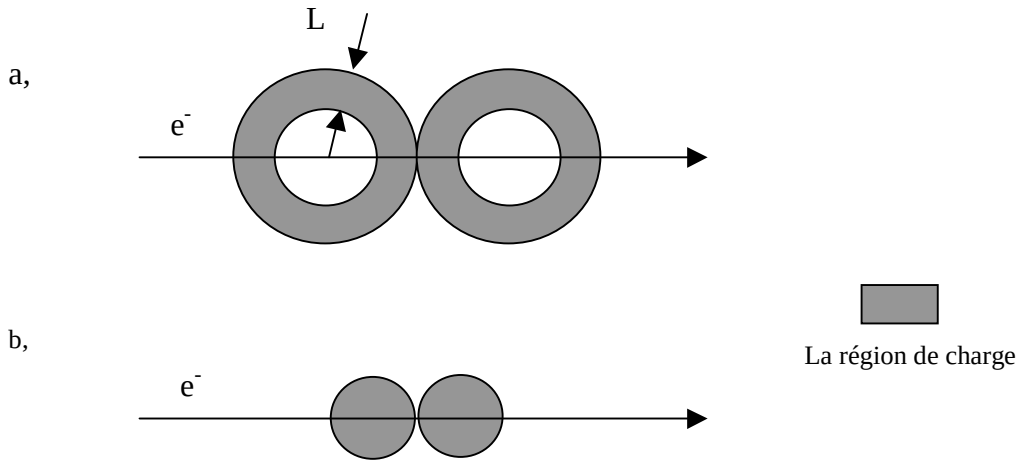


Figure 2.4 : Région de charges surfacique formées sous l'influence du gaz adsorbé. a : D > 2L; b : D < 2L

Dans le cas où D~2L (a), la couche de la région de charge n'occupe qu'une partie surfacique des grains de WO_3. Dans ce cas, la résistance de la couche de WO_3 est déterminée par le transport des électrons à travers chaque interface (contrôle d'interface). La résistance du capteur peut être exprimée par:

$$R = R_0 \exp(eV_s/kT)$$

Ou R_0 est une constante et eV_s est l'altitude de la barrière de Shottky à l'interface des grains. Puisque eV_s est indépendant de D, la résistance R est constante dans ce cas (a).

Quand D est inférieur 2L (b), les grains entiers seront compris dans la région de charge et ce n'est plus seulement la résistance à l'interface des grains qui détermine la résistance du capteur mais aussi la résistance de la masse de chaque grain (contrôle de masse). Dans ce cas, la condition de flat-band est une bonne approximation pour tous les grains entiers [61]. La concentration des électrons change brusquement. Le changement reste globalement homogène dans la graine entière sous l'influence du changement des états d'occupation surfacique dûs à l'adsorption [62].

La densité des électrons à l'interface et dans la masse diminue avec D ce qui conduit à une augmentation de la résistance. Sur la base de ce modèle, les auteurs ont constaté qu'à partir de la valeur D=2L , la sensibilité commence à augmenter rapidement. Après des mesures de sensibilité, ils ont déterminé l'épaisseur de la région de charge (L) formé dans l'air et dans NO_2. Ils ont trouvé que L = 12,5, 15 et 16,5nm, respectivement pour l'air, 5ppm et 10ppm de NO_2. La différence entre les valeurs de L dans l'air et dans NO_2 peut être expliquée par la différence de l'affinité électronique de l'oxygène et de NO_2. Les résultats montrent que L dépend de la concentration de NO_2 donc de la quantité de NO_2 adsorbé à la surface. En théorie L est déterminée par la longueur de Debye (L_D) et eV_s par la relation:

$$L = L_D(2eV_s/kT)^{1/2}$$

ou

$$L_D = (\varepsilon\varepsilon_0 kT/ne^2)^{1/2}$$

Puisque L_D est une valeur donnée pour WO_3, c'est la valeur de eV_s qui dépend de la quantité et du type de l'adsorption.

2.7.3. Structure de bande des capteurs de NO_2 a base WO_3,

Chu et col. [63]ont étudié la sensibilité des capteurs de gaz élaborés par une méthode photochimique dans le cas d'une concentration inférieur à la ppm de NO_2. Le matériau utilisé est l'oxyde de tungstène (WO_3) amorphe et/ou polycristallin De la même manière le WO_3 est élaboré par une méthode photochimique à partir d'un précurseur $W(CO)_4(Et)_2$-en. Les auteurs ont conduit le suivi des changements des propriétés électriques des couches amorphes et polycristallines de WO_3, d'épaisseur 500 nm, sous l'influence de différentes quantités de NO_2 allant de 0,2 à 3,0 ppm à la température 242°C. Sous l'influence de NO_2, ils ont noté une diminution de la conductivité de WO_3 qu'il soit amorphe ou polycristallin. Par contre la réponse des capteurs augmente avec la quantité de NO_2, mais pas de façon linéaire, jusqu'à la saturation. Cependant, la sensibilité des couches polycristallines est plus élevée que celle des couches amorphes. Sur la base de ces résultats ils ont construit un modèle pour expliquer les phénomènes qui se produisent pendant l'interaction entre NO_2 et WO_3.

WO_3 (amorphe ou polycristallin) est un semi-conducteur de type n. La figure 2.5 montre la structure de bandes dans le cas général d'un semi-conducteur MO_3 où M est un métal.

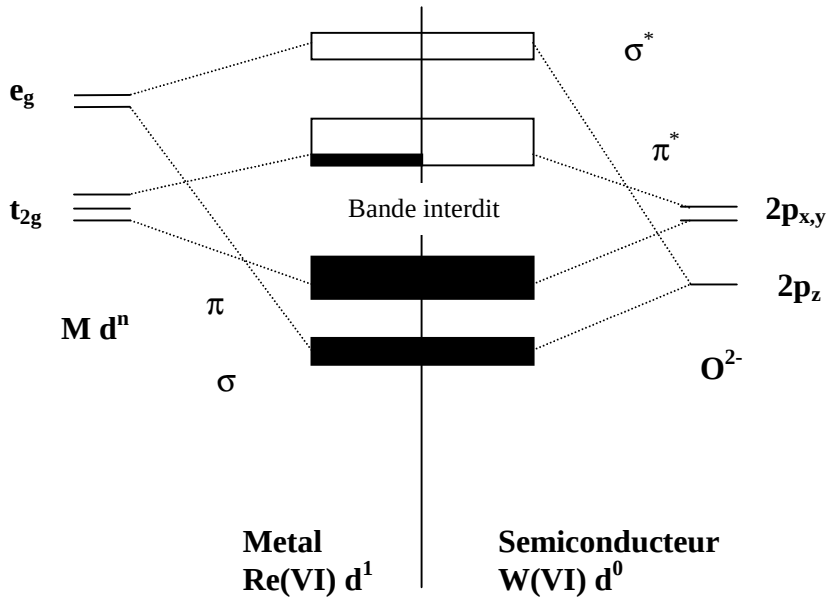
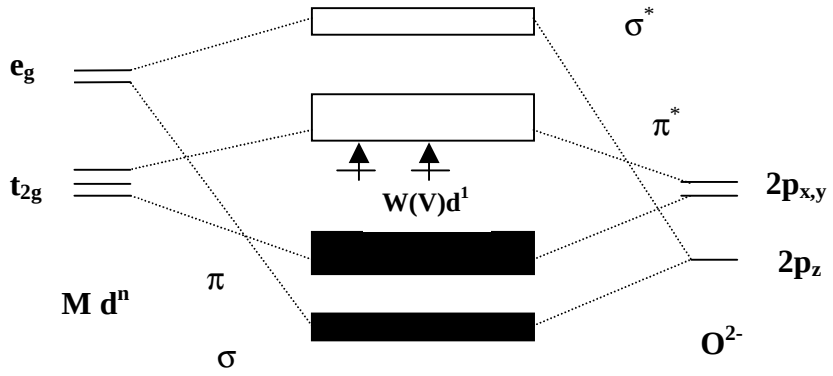


Figure 2.5. Structure de bande de MO_3 illustrant la combinaison des orbitales des atomes d'oxygène et du métal M (cas de ReO_3, WO_3.)

L'atome du métal est dans l'état d'oxydation 6 - M(VI) - en formant des liaisons avec 3 oxygènes. L'atome de rhénium (Re) a 7 électrons d, c'est pourquoi Re(VI) aura un seul électron qui se trouve dans le bande d, au dessus de la bande interdite. A cause de cette bande d partiellement remplie le ReO_3 aura un comportement métallique. Dans le WO_3, l'atome de tungstène est dans un état d'oxydation 6 et il n'a pas d'électron de type d, donc la bande d est vide. C'est pourquoi WO_3 est un semi-conducteur avec une bande interdite importante.

Par contre, si on tient compte de l'effet des vacances d'oxygène se trouvant dans le WO_3, on peut trouver des atomes de tungstène dans des états d'oxydation différents de 6. Des vacances d'oxygène peuvent causer la présence de quelques composés comme : WO_2 ou W_2O_5. Dans une telle structure il y aura du tungstène dans l'état d'oxydation 5 - W(V) - avec un électron d. Cette situation électronique est illustrée sur la figure 2.6 qui montre l'effet des impuretés de W(V) sur la structure de bande.



Semiconductor de W(VI) d^0 avec du dopage de W(V)d^1

Figure 2.6 : Structure de bande de WO_3 dopé par des vacances d'oxygène.

Les niveaux des impuretés de W(V) se manifestent dans la bande interdite de WO_3. Les électrons se trouvant dans ces niveaux, peuvent être activés par l'énergie thermique en allant à la bande d comme dans le cas d'un dopage de type n.

Dans le cas d'un matériau amorphe, on n'a pas la même structure locale que celle dans le cas du matériau cristallin. L'application de ce modèle est limitée au cas d'une structure amorphe. Dans un matériau polycristallin, il y a des grains monocristallins de WO_3 joints entre eux en formant des limites communes. Ces interfaces formées ont des structures complexes qui consistent en quelques couches d'atomes en désordre. Ainsi la résistance d'une couche polycristalline de WO_3 est beaucoup plus élevée que celle d'une couche monocristalline à cause des états de piège et de discontinuité à l'interface des grains [64].

En général dans les semi-conducteurs amorphes, la conduction électrique existe à travers des défauts se trouvant dans la bande interdite [65]. Dans ce cas, en présence d'une densité élevée de défauts localisés dans la bande interdite, le mécanisme de Hopping se manifeste entre les différents états (Figure 2.7).

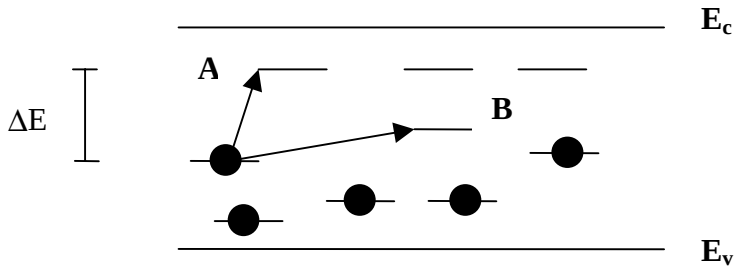


Figure 2.7. Représentation schématique de mécanisme du Hopping.

Sous l'influence de NO_2, la conductivité du capteur amorphe diminue à cause de l'interaction de NO_2 et de la surface de WO_3. La figure 2.8 donne une explication pour ce changement du comportement électrique.

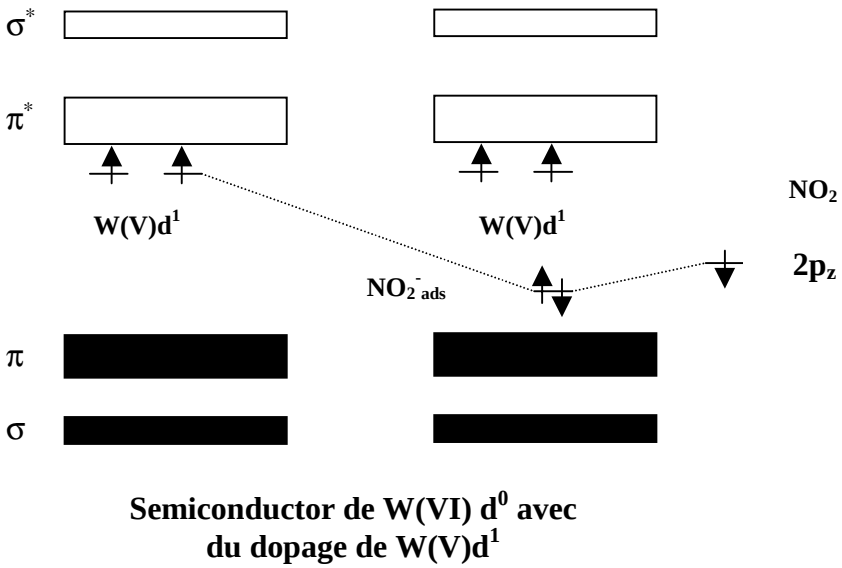


Figure 2.8 : Effet de l'adsorption de NO_2 sur une surface de WO_3 amorphe.

NO_2 a un électron célibataire avec lequel il peut créer une liaison avec la surface. La formation de ces paires d'électrons localisés est responsable de la diminution des électrons de conduction. Selon ce modèle, qui dit que le fonctionnement du capteur correspond à l'adsorption de NO_2 réduisant les porteurs de charges (électrons), la réponse du capteur est en relation directe avec la couverture de la surface.

Dans le cas d'un matériau polycristallin, en général, le mécanisme de détection du gaz est expliqué par la théorie des bandes d'énergie, avec le changement de la barrière d'énergie à l'interface en fonction de la concentration du gaz adsorbé sur la surface. Sur la surface d'un oxyde semi-conducteur fritté, il y a beaucoup d'états surfaciques et leur barrière d'énergie à l'interface des grains est très influencée par les atomes adsorbés. Quand un gaz tel que NO possédant une affinité électronique élevée, s'adsorbe sur la surface, la densité de charge dans l'état surfacique, qui vient de la bande de conduction de la masse, augmente la barrière. Par conséquent la résistance du capteur augmente en proportion de la quantité du gaz NOx adsorbé.

2.7.3.1 Propriétés électriques des poudres frittées

La caractérisation quantitative de la conductivité électrique dans une poudre frittée est complexe. Pour décrire quantitativement ces phénomènes, on est obligé d'utiliser des modèles semi-quantitatifs. La description devient encore plus compliquée, si on tient compte de la fusion des particules ayant lieu pendant le frittage. Au cours de l'adsorption, la distribution des porteurs change dans la région surfacique des grains. Selon le type de gaz adsorbé et le type de semi-conducteur, c'est un domaine enrichi ou appauvri en porteur qui se manifeste à la surface des grains. Un modèle semi-quantitatif pour la conduction électrique des poudres frittées peut être décrit sur la base de la Figure 2.9.

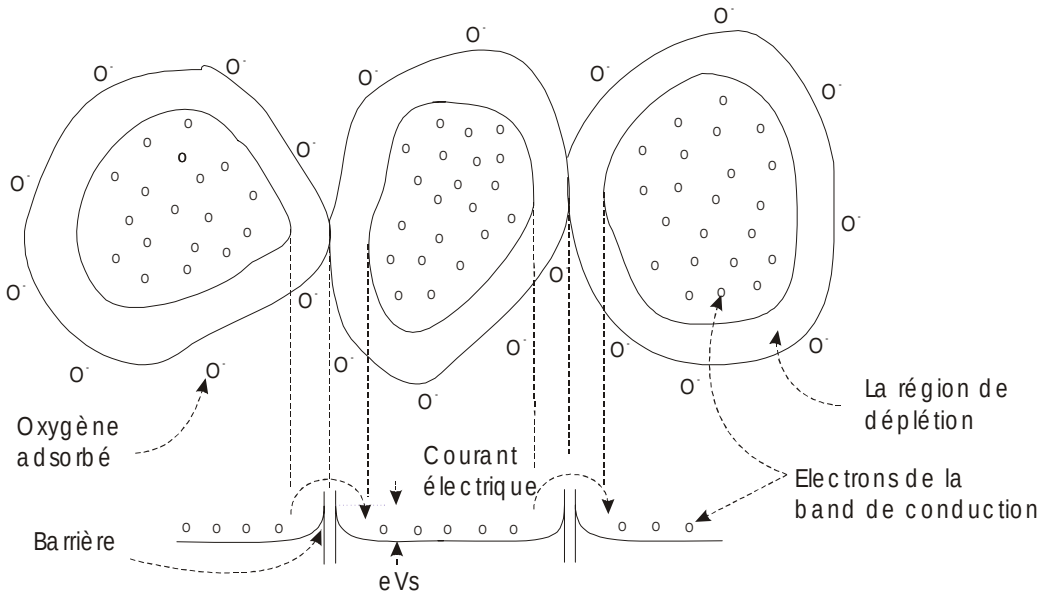


Figure 2.9 : Un modèle semi-quantitatif représentant la conduction électrique des poudres frittées

En présence d'un champ électrique, les électrons doivent bouger à travers les grains, mais chaque grain a une barrière (région de déplétion) à sa surface (il faut surmonter cette barière et assurer la conduction électrique). L'énergie d'activation est eVs.

On suppose que la barrière est la même pour chaque grain et les variations de la surface de contact et des nombres de contacts inter-granulaires peuvent être décrites par un terme linéaire G°. La conductivité peut, donc être exprimée comme étant la réciproque de la résistivité :

$$G = 1/R = G°\exp(eVs/kT)$$

Dans ce cas, la conductivité varie exponentiellement avec la hauteur de la barrière alors que la hauteur de la barrière dépend de la quantité et de la nature du gaz adsorbé.

2.8 CAPTEURS DE WO_3/TIO_2

Ces dernières années, les investigations concernant des capteurs de NOx à base d'oxydes semi-conducteurs ont été orientées vers des mélanges d'oxydes (WO_3/TiO_2) élaborés par différentes méthodes, par pulvérisation (pour des couches minces) et par procédé sol-gel (pour produire des couches épaisses). TiO_2 agit de deux manieres : il augmente la sensibilité du capteur pour NOx d'une part, et d'autre part, il diminue la volatilité de WO_3 et influence la transition de phase de WO_3.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'amélioration de la sensibilité des capteurs de NOx à base de WO_3 dopé. Lee et col. [66, 67] ont étudié l'effet de l'addition de TiO_2 à WO_3 dans le cas d'un mélange de WO_3/ TiO_2 préparé par méthode sol-gel. Le mélange a été préparé à partir des WCl_6 et $TiCl_4$ et déposé sur le substrat d'alumine équipé par des électrodes Au. Ils ont examiné la sensibilité de ce capteur en fonction de la concentration entre 0-45ppm de NO_2 à la température de 340°C. Ils ont trouvé une sensibilité trois fois plus élevée que celle de WO_3 pur dans les mêmes conditions avec une réponse plus rapide pour la présence de NO_2.

Comini et col. [68] ont examiné des couches minces de WO_3/ TiO_2 pulvérisées dans une atmosphère réactive à partir de source d'alliage W/Ti. Le substrat était de l'alumine équipée par des électrodes en platine pour le chauffage et les mesures électriques. Ils ont constaté que la structure et les propriétés électriques des couches dépendent de la température du traitement thermique subi par les capteurs après élaboration.

Jusqu'à une température de traitement de 600°C, où la couche est seulement un mélange physique, la résistance des couches diminue (mesurée à 300°C) mais au dessus de cette température de traitement, la structure des couches (W/ TiO_2) et la résistance augmente énormément. En plus, ils ont observé un changement du comportement du semi-conducteur : de type n se passe au type p à 700°C. Les couches répondent à NO_2 avec une grande sensibilité, notamment pour 500 ppb de NO_2 le changement de la résistance est 1100% dans le cas de la couche traitée à 600°C et 200% dans le cas de celle traitée à 800°C. Selon les auteurs, cette différence entre des capteurs traités à 600°C et ceux traités à 800°C, peut être expliquée par la transformation de type n à type p. Guidi et col. [69] ont mesuré la sensibilité des couches minces pulvérisées à partir de différents alliage de W/Ti (80%/20% et 90%/10%). Le maximum de sensibilité a été observé pour W/Ti(90%/10%). Depero et Sberveglieri [70, 71] ont trouvé une meilleure sensibilité à quelques ppm de NO_2 dans le cas des couches de WO_3/TiO_2 pulvérisées en comparaison des couches WO_3 pur et ils ont observé que la sensibilité diminue en fonction de la température dans l'intervalle de 350-800°C, mais les couches restent sensibles même à la température de 800°C.

2.9 ETUDE PAR SPECTROMETRIE VIBRATIONELLE ; INFRAROUGE ET RAMAN

2.9.1. ETUDE DE COUCHES MINCES DE WO_3

Plusieurs auteurs [73-76, 78, 91] ont mené des études par spectrométrie vibrationelle (Raman et Infrarouge) sur des couches minces de WO_3 préparées par différentes techniques. Dans le tableau 2.7 nous avons rassemblé les fréquences expérimentales (en cm^{-1}) ainsi que leur attribution. On constate que ces renseignements diffèrent selon la méthode de préparation des couches et des substrats.

Il faut, cependant, signaler un bon accord dans la littérature en ce qui concerne les attributions. Les bandes larges vers 750 et 960 cm^{-1} caractérisent le matériau amorphe et sont symptomatiques de liaisons W=O [78-79]

D'autre auteurs [80] attribuent la fréquence vers 960 cm^{-1} à des liaisons W=O de l'oxygène à la surface. Selon Daniel et collaborateurs [81], ce pic est dû à l'eau adsorbée à la surface. L'origine de la bande vers 630-670 cm^{-1} n'est pas clair. Elle est généralement attribuée au mode de vibration ν (W-O-W) [73-78] ou à la présence de la phase hexagonale [82]. Selon la littérature [94, 99, 107], les raies entre 200 et 450 cm^{-1} correspondent aux modes de déformation des liaisons O - W - O. Dans le cas du matériau WO_3 supporté par TiO_2, les auteurs [91] observent un pic à 1010 cm^{-1} caractéristique du mode de valence symètrique W=O des oxygènes de la surface. Ce pic est indépendant de la teneur en WO_3.

Des couches minces d'épaisseur 500 nm, déposées par évaporation thermique avec insertion de différentes quantités d'hydrogène, sur des substrats en verre ont été étudiées par diffusion Raman [87]. Les auteurs ont noté la présence de 3 raies :

- une raie faible et large à 220 cm^{-1} due à la présence des états W^{4+} [90-91].
- Une raie large vers 770 cm^{-1} attribuée à la vibration des liaisons O-W^{6+}-O.
- Une raie vers 950 cm^{-1} caractéristique de liaisons W = O des oxygènes terminaux à la surface [88-90].

Avec l'insertion de l'hydrogène, deux nouveaux pics se manifestent à 330 et 450 cm^{-1} au profit des pics à 770 et 950 cm^{-1} qui diminuent d'intensité. Ces deux pics ont été attribués à des vibrations de liaisons (O-W^{5+} - O) et (W^{5+} = O) respectivement. En effet, quand les ions d'hydrogène (ou électrons) sont introduits dans la couche de WO_3, les ions de tungstène sont réduits de W^{6+} à W^{5+} et forment les liaisons (O-W^{5+} - O) et (W^{5+} = O).

[73]	[74]	[75]	[76]	[78]	[91]	Attributions selon les auteurs
amorphe pulvérisation	Pulvérisation sur des substrats en verre	évaporation et pulvérisation	pulvérisation sur des substrats chauffés ou non chauffés	CVD Sur silicium	CVD sur Al_2O_3	
------	------	------	400	276 326 444	215 300	δ(W-O-W)
600	------	------	640	590	630 670	ν(W-O-W) ; TO
800				717 750 809		W=O ν(W-O)
947	------	------ 970	950 970	960	880 1005	ν(W=O) ν(W-O-W) ; LO ν(W=O)
1410 1620	1420 1625	1420 1620				W-OH H_2O
------		2850 3010 3040				OH
3200 3400						ν(OH ν(H-O-H))

Tableau 2.7 : Fréquences expérimentales (en cm^{-1}) et leur attribution.

2.9.2. ETUDE DE POUDRES WO_3

Des poudres de WO_3 pur et WO_3 dopé avec 5% TiO_2 ont été analysées par différentes techniques [77]. L'analyse du spectre d'absorption infrarouge de WO_3 en poudre montre :

- des bandes vers les basses fréquences correspondant aux modes de vibration des liaisons (W=O (968 cm^{-1}) et W-O-W (650 cm^{-1}))
- des bandes vers 903 et 500 cm^{-1} attribuées aux groupements peroxo O-O liés à W et aux liaisons tungstène-peroxo, respectivement.
- des fréquences vers 1600 et 3400 cm^{-1} caractéristiques de l'eau.

Dans le cas du produit dopé, les auteurs observent seulement une bande large qui se manifeste entre 500 et 1000 cm^{-1} qu'ils ont attribuée à la phase WO_3,1/3H_2O.

2.9.3. ETUDE D'HYDRATES DE WO_3

Différents types d'hydrates WO_3,H_2O ; WO_3,0.33H_2O ont été préparés par le procédé sol-gel et traités à 320°C [72, 84] Les fréquences collectées de ces travaux, ainsi que les attributions sont résumées dans le tableau 2.8.

Dans le cas de la phase monoclinique m-WO_3, on observe deux bandes séparées à 717 et 807 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence W-O et W=O [81]. La bande à 346 cm^{-1} correspond à la vibration ν(W-OH_2). Le même mode est observé vers 370 cm^{-1} dans WO_3, H_2O [81]. Ce glissement de fréquence est expliqué par la différence des conditions de coordination des molécules d'eau. La fréquence 416 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation δ(O-W-O) dans WO_3,1/3H_2O par comparaison avec d'autres études [85-86].

[72]	attributions	[84]	attributions
		34, 41, 88, 141, 166, 190, 234	Modes de résaux
176	WO_3, H_2O		
246 272	ν(W-OH_2)	270 280	δ(O-W-O) ; m-WO_3
333	δ(O-W-O)	346	ν(W-OH_2)
369 393	ν(W-OH_2)	416	δ(O-W-O) dans WO_3,1/3H_2O
660	ν(W-O-W)	630	Oxygènes pontants
672	δ(O-W-O)	715 717 805	m-WO_3
754	ν(W-O-W)		
820	ν(W = O)		
947	ν(W = O)	926, 942	ν(W = O)
1602 1622	H_2O		
3408 3543	OH^-		
3582	ν(O-H)		

Tableau 2.8 : Fréquences expérimentales (en cm^{-1}) et leur attribution trouvés dans la littérature pour les hydrates de WO_3.

2.9.4. COMPARAISON DES PHASES DE L'OXYDE DE TUNGSTENE AVEC L'HYDRATE (WO_3,1/3H_2O)

Différents types d'oxyde de tungstène – monoclinique, hexagonal, orthorhombique et une nouvelle phase orthorhombique stabilisée par du titane ont été étudiés [76]. Ces oxydes ont été préparés par la technique sol-gel à partir de H_2WO_4. La relation existant entre les différentes phases a été établie à partir des résultats de diffusion Raman. En effet, l'analyse de ces phases est basée sur le facteur (ou le nombre) d'octaèdres WO_6 que l'oxyde de tungstène possède selon la phase. Les vibrations de valence et de déformation de la liaison W-O se manifestent dans les régions [950-600] et [400-200] cm^{-1}, respectivement [76].

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés pour différentes phases de WO_3 (h-WO_3, o-WO_3, m-WO_3), après traitement thermique. En comparant les spectres des phases de l'oxyde de tungstène avec ceux obtenus pour la phase hydratée (WO_3,1/3H_2O) en présence de 5% de TiO_2, un certain nombre de résultats ont été mis en évidence.

- Les spectres montrent des différences remarquables. En effet le changement de phase se traduit sur le spectre de diffusion Raman, par un déplacement de quelques fréquences, l'apparition et/ou la disparition de certains pics. Ces modifications sont symptomatiques de changements structuraux.
- La bande à 806 cm^{-1} due au mode de valence O-W-O est une bande principale caractéristique de tous les échantillons.
- Les différentes bandes peuvent être classées en trois groupes s'accordant avec la région de la fréquence. Les vibrations externes d'une unité de [WO_6], considérée comme une pseudo-molécule isolée, se manifestent dans la région des faibles longueurs d'onde. Les vibrations internes comme les vibrations de déformation et de valence des liaisons de W-O peuvent se trouver dans la région de moyennes et hautes fréquences.

Les fréquences relevées ainsi que leur attribution pour les différentes phases de WO_3 en présence de 5% de TiO_2 sont résumées dans le tableau 2.9.

WO_3,1/3$H_2$0	h-WO_3	o-WO_3	m-WO_3	attributions	
			33		
		44	45		vibrations
53	57	61	60	$\nu(W_2O_2)n$	externes ou
69	64		71		modes de
		77	83		réseau
		91	94		
113	116				
	138	143	143		
		179	182		
		203			
237			242	modes de	
		253		déformation	
278	274	271	273	δ(O-W-O)	vibrations
		303			internes
335			326		
		374			
	654	636	638		
679	691	713	716	ν(O-W-O)	
805	805	807	806		
951	950			ν(W=O)	

Tableau 2.9 : Fréquences caractéristiques des quatre phases de WO_3 ainsi que leur attribution

Des couches minces de WO_3/TiO_2 pulvérisées sur alumine à partir d'un alliage de W/Ti ont été étudiées par spectrométrie de diffusion Raman [77]. Deux différentes phases – monoclinique et orthorhombique ont été mises en évidence dans la couche. Notamment des cristaux de WO_3 (monoclinique) et une couche de W-Ti-O (orthorhombique) se manifestent après le dépôt. En particulier deux bandes ont été observées dans le cas de la couche orthorhombique de W-Ti-O, qui différencient celle-ci de la phase monoclinique de WO_3. Ces bandes, à 640 et 690 cm^{-1}, ont été attribuées à la phase orthorhombique de WO_3.

2.9.5. STRUCTURE ELECTRONIQUE DE WO_3

La structure électronique de WO_3 a été largement étudiée par plusieurs auteurs et par diverses techniques : XPS [94, 95] , UPS [96, 9, 94], UV [97], mesures électriques [98, 99]. A température ambiante, le WO_3 stœchiométrique est isolant avec une bande interdite de 2.7 eV [9].

D.W. Bullett et collaborateurs [100] ont étudié théoriquement la structure de bande de WO_3 dans ses différentes phases et les modifications qui en découlent. Ces calculs ont été réalisés en partant du modèle cubique simple, en négligeant la distorsion des octaèdres WO_6, pour remonter par la suite jusqu'aux structures monoclinique et orthorhombique. Ainsi, ils ont calculé les densités d'état électronique de WO_3 dans les deux cas de figure. Ils en ont conclu que dans le cas d'une structure monoclinique, la largeur de la bande interdite de 2.4 eV, correspond au transfert de charge de O(2p) vers W(5d). Dans le cas de la structure orthorhombique, cette valeur est de 1.7 eV. La figure 2.10 donne les densités des états électroniques des deux structures.

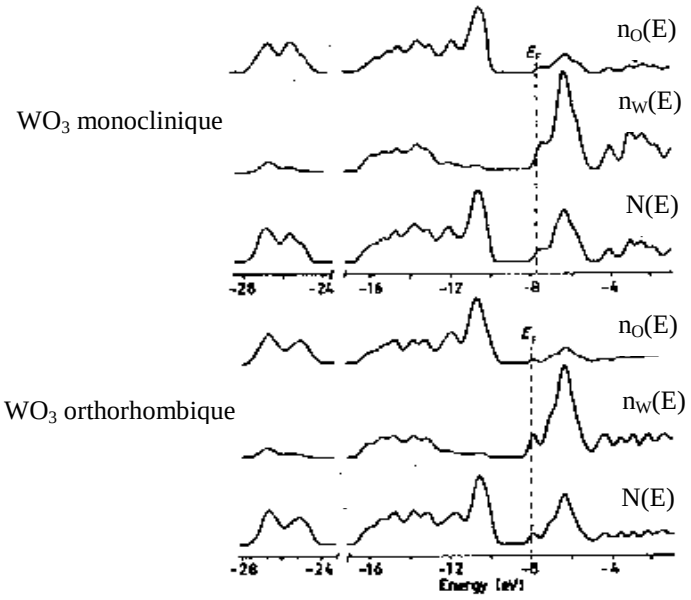


Figure 2.10 : Densité des états électroniques des structures monoclinique et orthorhombique de WO_3

Sur la base de ces résultats, on peut constater qu'au cours de la transition de phase γ-$WO_3 \rightarrow$ β-WO_3, il y a un changement important de structure de bande qui influence significativement les propriétés électriques de WO_3. Des études de conductivité, d'une part sur un monocristal et, d'autre part, sur un granulat fritté de WO_3 [99], ont été réalisées en fonction de la température. On a constaté que la résistance diminue en fonction de la température, qui est normal dans le cas d'un semi-conducteur. On note un changement dans l'évolution vers 300°C, attribué à la transition de phase de WO_3. La figure 2.11 montre la variation de la résistance d'un monocristal de WO_3 en fonction de la température.

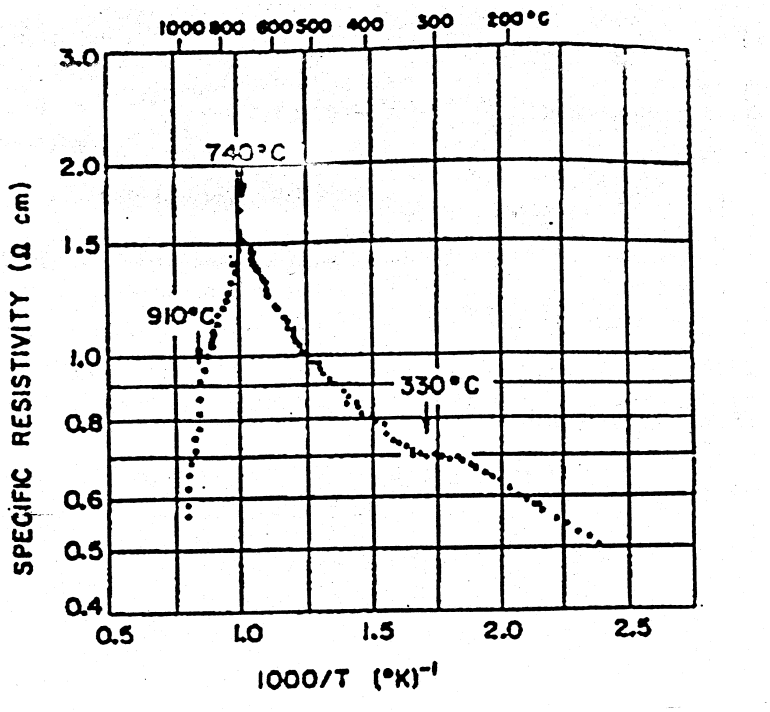


Figure 2.11 : Variation de la résistance d'un monocristal WO_3 en fonction de la température

Le trioxyde de tungstène stœchiométrique est isolant à 300 K avec un gap de 2.6-2.7 V [96, 9]. Cependant il est généralement non stœchiométrique, car il comporte des vacances d'oxygène, ceci cause une diminution de la résistance électrique. La déficience en oxygène influence largement les propriétés de transport en introduisant un état électronique dans la bande interdite (Figure 2.12).

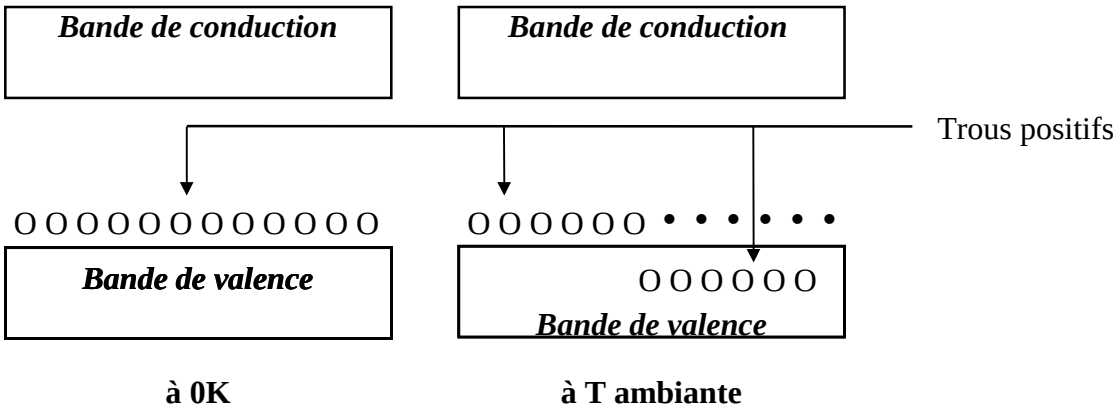

Bande de conduction
Bande de conduction
Trous positifs
O O O O O O O O O O O O
O O O O O O
Bande de valence
O O O O O O
Bande de valence
à 0K
à T ambiante

Figure 2.12 : Etats électroniques dans la bande interdite

Les états électroniques associés à la surface de WO_3 (001) avec des vacances d'oxygène, ont été étudiés par R.A. Dixon et collaborateurs [96] par spectroscopie de photoémission. Ils ont montré qu'à la suite d'un bombardement par des ions d'argon et d'un traitement thermique, on obtient des spectres (figure 2.13) sur lesquels, on voit apparaître, en fonction de l'énergie des photons, un nouveau pic à coté du pic de la bande de valence de O_{2p}, ce dernier pic caractérise la présence des états W_{5d}. Dans WO_3 stœchiométrique la bande de conduction est vide, mais lorsque l'on bombarde la matière, on réalise la réduction de W (VI) en W (V).

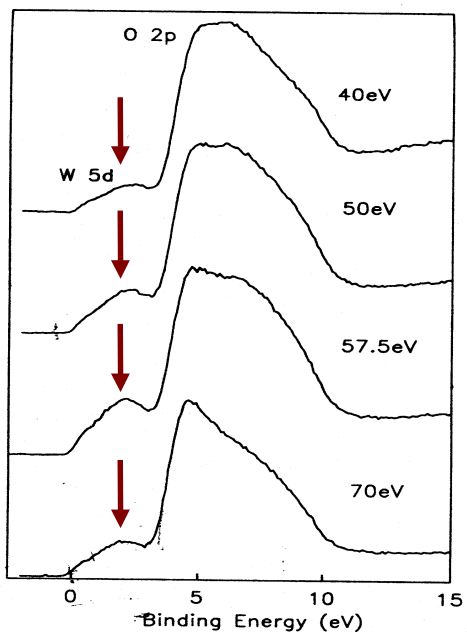


Figure 2.13 : Spectres de photoémission de WO_3 en fonction de l'énergie des photons

2.9.6. EFFET DE L'EAU SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE DE WO_3

Le comportement thermique de la poudre de WO_3 obtenue par grattage de la couche évaporée a été étudié [101]. La structure de WO_3 élaboré par évaporation peut être décrite comme $WO_x(OH)_yH_2O_z$, ou z représente l'eau moléculaire et y est le nombre d'hydroxyle OH supplémentaire, il s'agit d'une structure amorphe et poreuse.

L'analyse thermogravimétrique des poudres de WO_3 grattées a montré que l'échantillon soumis à l'air ambiant pendant 30h après l'élaboration, perd 4.5% de son poids entre 50 et 270°C et 1.1% entre 295 et 397%. Ces deux pertes correspondent à une perte d'eau. Selon les résultats des études calorimétriques et IR, les auteurs ont établi que la première perte entre 50 et 270°C est due à l'eau moléculaire alors que la deuxième vers 300°C correspond à l'eau produite par la réaction de la condensation de –W-OH (figure 2.14):

$$\text{-W-OH + OH-W- = -W-O-W + } H_2O$$

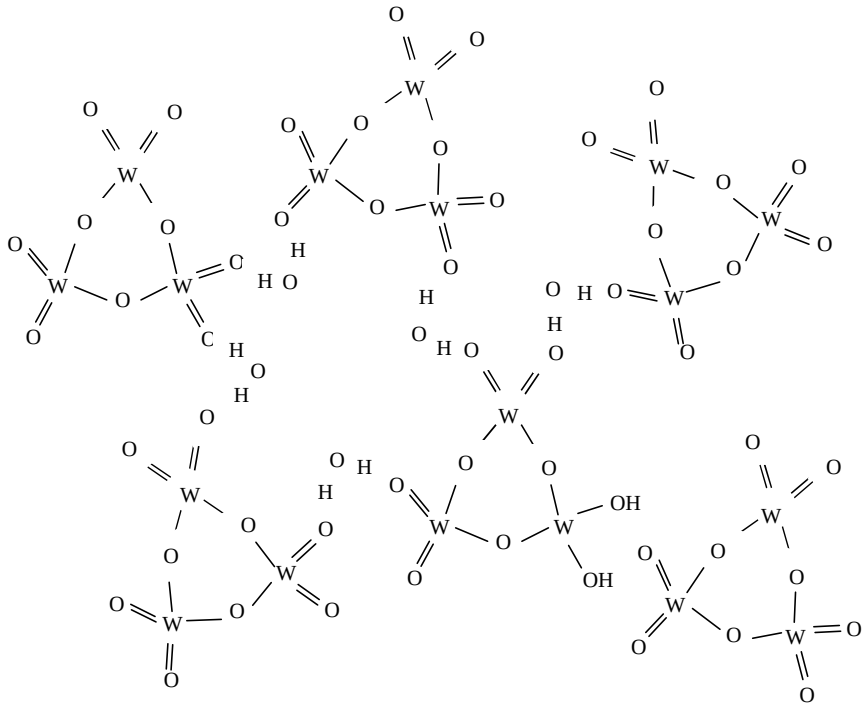


Figure 2.14 : Structure de WO_3 contenant de l'eau

Les résultats de DSC montrent un effet endothermique entre 50°C et 270°C qui est due à l'évaporation de l'eau ce qui est en bon accord avec les résultats de TGA. La surface de ce pic est de 172J/g. Entre 290°C et 360°C, deux pics exothermique et un pic endothermique se manifestent. L'effet exothermique, qui commence à 300°C est dû à la recristallisation de WO_3, est suivi par une effet endothermique (304°C) correspondant à l'évaporation de l'eau provenant de la condensation des –W-OH. En continuant le chauffage au-dessus de 320°C, la quantité de l'eau quittant l'échantillon diminue et le matériau commence à cristalliser. Dans le cas des poudres cristallines de WO_3, les auteurs n'ont pas trouvé des transitions significatives en utilisant les mêmes conditions par comparaison aux poudres grattées, amorphes. Dans le cas de la poudre traitée à 250°C pendant 15h, le résultat de DSC ne montre que le pic exothermique entre 300°C et 350°C correspondant à la transition. Pour que les groupes –W-OH puissent réagir, un mouvement atomique important est nécessaire. En traitant la poudre à 250°C pendant 15h, les groupes –W-OH réagissent et l'eau formée quitte l'échantillon.

Différents types d'hydrates de trioxyde de tungstène, élaboré par de la méthode sol-gel, ont été caractérisés par les auteurs [102]. Un traitement thermique à 320°C de l'échantillon (WO_3,H_2O) montre un changement de phase et on retrouve une structure semblable à celle de WO_3. Alors que dans le cas de l'échantillon de WO_3,$0.33H_20$ la structure ne change pas après le traitement thermique. La différence en température de la formation est l'origine de la structure du matériau précurseur de WO_3. Par exemple Li et col. [103] ont utilisé les spectres de FT-IR et des courbes de DTA pour examiner la décomposition thermique du sel du tungstène d'ammonium. Le spectre montre que le sel se décompose complètement en WO_3 à 400°C. La courbe de DTA a montré 2 pics endothermiques à 139 et 330°C qui correspondent à la décomposition des ions d'ammonium, et des pics exothermiques à 250°C et à 400°C sont du à la perte de l'eau et à la formation de la phase WO_3, respectivement.

Pour WO_3,H_2O Gotic et col. [102] ont observé une pic endothermique à 265°C et un pic exothermique moins intense à 315°C. Selon les auteurs le pic endothermique correspond à l'élimination des molécules d'eau liées structurellement alors que le pic exothermique est dû à la transition de phase de WO_3,H_2O à WO_3. Dans le cas de WO_3,$0.33H_2O$ les courbes de DTA sont différentes de celles observée pour WO_3,$0.33H_2O$. Elles montrent deux pics exothermiques à 480 et 490°C et un pic endothermique à 735°C. Les deux pics exothermiques ont été attribués à la transition de phase de WO_3,$0.33H_2O$ en WO_3.

Figlarz et col. [104] ont aussi étudié le comportement thermique de WO_3,$0.33H_20$. Les mesures de DSC montrent un premier pic endothermique à 80°C dû à la désorption de l'eau, et un deuxième pic endothermique à 350°C, dû à la déshydrations de l'eau. Le premier pic exothermique à ~400°C, selon ces auteurs, correspond à une transformation d'une phase super-métastable de WO_3 en une phase hexagonale métastable de WO_3, alors que le deuxième pic exothermique dû à la transition de la phase hexagonale de $W0_3$ en phase monoclinique. Ces transformations ont été présentées dans le schéma suivant :

$WO_3,0.33H_2O \leftrightarrow$ super-métastable $WO_3 \rightarrow$ hexagonal $WO_3 \rightarrow$ monoclinique WO_3

La formation des matériaux polymorphes de WO_3 et leur stabilité structurelle dépendent des conditions expérimentales. Plusieurs oxydes WO_3,nH_2O ont été décrit dans la littérature. Ils présentent une structure simple présentant des octaèdres WO_6 et des octaèdres (OH) WO_4(OH). Pecquenard et col. [92] ont étudié différents oxydes de tungstène hydratés, en présence et en absence de TiO_2. Les auteurs ont obtenu une poudre cristalline correspondant à $WO_3,H_2O_2,0.14H_2O$ par l'élaboration sol-gel. Après décomposition thermique il devient un oxyde amorphe et puis WO_3 monoclinique (m-WO_3). En présence de Ti (<5%) c'est $WO_3,0.33H_2O$ qui est obtenu même sans traitement thermique. La déshydrations de l'échantillon qui conduit aux oxydes WO_3 hexagonal et monoclinique habituels. Par contre une nouvelle phase métastable se forme entre 500 et 900°C. Cette phase ne peut pas être obtenue sans titane. Quelques % (~2%) de Ti suffisent à favoriser sa formation.

La courbe d'analyse thermique de la phase peroxo : WO_3,H_2O_2,nH_2O, obtenu à partir de WO_3 pur, montre la décomposition des groupes peroxo ($[O_2]/[W]$~1) à 200°C et une cristallisation à 390°C de la phase amorphe en WO_3 monoclinique stable. Le comportement thermique de la phase mixte de WO_3- TiO_2 est différent. Deux pertes de masse ont été observées correspondant au départ de l'eau adsorbée à 200°C (H2O/ WO_3~1) et de l'eau liée (H2O/ WO_3~0.33) entre 200°C et 400°C.

Wang et col. [105] ont étudié l'effet de la température de traitement et de la teneur en eau sur la propriété électrochromique de WO_3/ TiO_2. Le matériau WO_3 (90%)/ TiO_2 (10%) examiné a été élaboré par de la méthode sol-gel. L'analyse thermique (TG-DTA) montre un effet endothermique à ~120°C qu'on a attribué à la perte de l'eau adsorbée à la surface et de quelques résidus organiques. A 300°C un autre pic endothermique bien visible se manifeste, correspondant à une perte de 5% en poids qui peut être dû à la perte de l'eau chimisorbée et probablement à la décomposition totale des groupes peroxo du gel. En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans le cas de WO_3 pur qui perd de l'eau à ~100°C, les auteurs ont établi que le matériau mixte de WO_3/ TiO_2 a perdu son eau à une température plus élevée ce qui peut être expliqué par un effet de stabilisation dû à Ti.

2.10 LE DIOXYDE DE TITANE

Le dioxyde de titane cristallise dans différentes phases, l'anatase, la brookite et le rutile. L'anatase et le rutile sont quadratiques, mais non isomorphes, la brookite est orthorhombique.

- L'anatase a un groupe de symétrie $C_{4h}^{(19)}$, il comprend huit molécules par maille. Chaque atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène pratiquement équidistants et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane.
- La brookite a un groupe de symétrie $D_{2h}^{(15)}$, il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction [001], celles-ci en couches parallèles [100].
- Le rutile a un groupe de symétrie $D_{4h}^{(14)}$, il comprend deux molécules par maille.

2.10.1. ETUDE PAR SPECTROMETRIE VIBRATIONELLE DE TiO_2

Les auteurs [107] ont étudié deux types de poudres commerciales de TiO_2 par différentes techniques spectroscopiques.

- Poudre de TiO_2-DT51
- Poudre de TiO_2-DT52 + 10% WO3

Dans le cas de la poudre TiO_2-DT52, l'étude par spectroscopie infrarouge donne les renseignements suivants :

- raie à 474cm^{-1} et plusieurs composants dans la région de 500-900 cm^{-1} avec deux épaulements vers 800 cm^{-1} et ~700 cm^{-1} correspondant aux modes de vibration skeletal des liaisons O--Ti—O de la phase anatase.
- Des bandes dans la région 1300-1000 cm^{-1} sont associés aux interactions des ions de sulfates et de sylphides avec la surface de TiO_2. Ces raies disparaissent après un traitement thermique à 700°C pendant 17h.
- Après un traitement thermique à 700°C (17h) le pic principal à 474 cm^{-1} est déplacé à 489 cm^{-1} et de nouveaux pics se manifestent à 580 et 630 cm^{-1} qui peuvent être expliqués par des variations de taille des particules ou l'augmentation de la cristallinéité de l'anatase de TiO_2.
- Après un traitement thermique à 700°C (48h) deux nouveaux pics à 530 et 655 cm^{-1} et deux petits épaulements à~400 et ~730 cm^{-1} se manifestent.
- Après un traitement thermique à 700°C (120 h et 180 h) les deux pics à 530 et 400cm^{-1} augmentent d'intensité. Ces absorptions sont symptomatiques correspondent aux grandes particules de TiO_2 de la phase rutile [108, 109]

Dans le cas de TiO_2 – DT51, l'étude par spectroscopie FT-IR montre les points suivants:

- La distribution des intensités des pics est identique de celle de DT52
- Après un traitement thermique à 700°C (17h) des pics à 525 et 650 cm^{-1} se manifestent avec un épaulement à 745 et une bande faible à 400 cm^{-1}.
- Après un traitement thermique à 800°C, c'est le pic à 410 cm^{-1} qui évolue.
- Dans l'échantillon traité à 700°C pendant 180h, l'intensité du pics à 650 cm^{-1} diminue par rapport à celles des autres pics.

2.10.2. LE MELANGE WO_3/TiO_2

A cause de leurs applications comme catalyseurs, capteurs de gaz ou photoélectrodes, les mélanges d'oxydes ont suscité l'intérêt des chercheurs. Il est devenu important de caractériser les différents types de mélanges d'oxydes de WO_3 et TiO_2. Plusieurs auteurs ont étudié leur propriétés catalytiques [110, 111, 112], électriques [113], photoélectriques [114, 115] et structurales [116-, 117, 92].

En se basant sur le diagramme de phase (figure 2.15) du mélange WO_3 et TiO_2, on peut constater que dans le mélange les phases des deux oxydes sont bien séparées, et au cours de la solidification c'est une décomposition qui se manifeste.

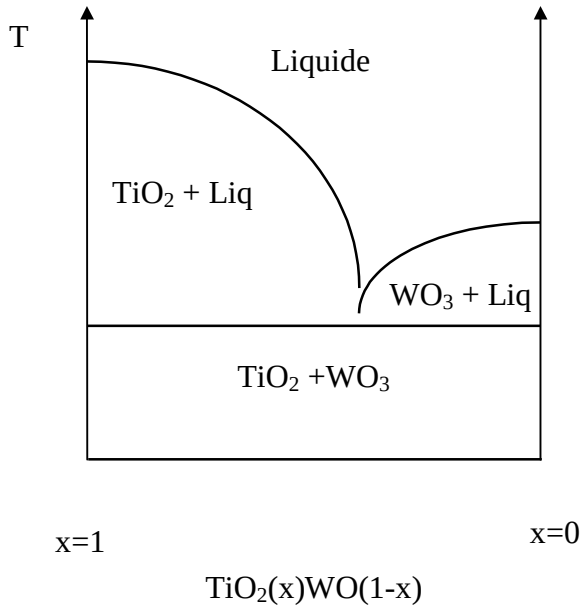


Figure 2.15 : Diagramme de phase du système binaire WO_3/TiO_2

Par contre, dans la littérature plusieurs auteurs [119, 113, 110, 112] ont étudié des matériaux catalytiques de WO_3 supporté par TiO_2 et montrent qu'il existe des liaisons surfaciques entre des grains de TiO_2 et de WO_3. Il s'agit de liaisons chimiques entre les atomes de tungstène et les atomes d'oxygènes de TiO_2. A. Guttierez et collaborateurs. [113] ont étudié WO_3 supporté par plusieurs types d'oxydes par spectroscopie UV-Visible.

Ils ont constaté, que contrairement au système WO_3 sur alumine, le système WO_3/TiO_2 sur alumine révèle des contacts électroniques entre des centres de tungstène et de titane.

Burrows et collaborateurs [112] ont établi un modèle présentant la structure de surface dans le cas de grains de TiO_2 couverts par quelques couches atomiques de WO_3 (figure 2.16). Ils affirment qu'il s'agit d'espèces WO_5 et WO_4 formant des liaisons W-O-Ti sur la surface de TiO_2. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de F. Hilbirg et collaborateurs [119]. Avec des mesures XANES et EXAFS, ils sont arrivés aux mêmes constatations.

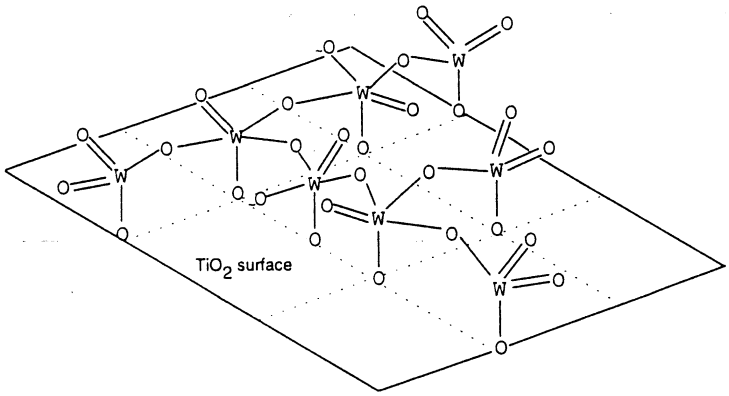


Figure 2.16 : Modèle de surface dans le cas de grains de TiO_2 couverts par des couches atomiques de WO_3

Pecquenard et collaborateurs. [92] ont caractérisé plusieurs composés de WO_3 hydratés (WO_3, nH2O) seuls ou en présence de différentes quantités de TiO_2. Ils ont montré qu'à partir de ces différents composés hydratés on peut élaborer des composés de WO_3 avec différentes structures. Cependant ces structures ne sont pas stables à température ambiante. Par contre ils ont trouvé une nouvelle phase métastable de WO_3 formée entre 500°C et 900°C. Cette phase, orthorhombique mélangée avec une phase monoclinique, ne se manifeste pas sans Ti. Elle se manifeste même en présence de 2% de Ti.

Depero et collaborateurs [120] ont étudié les propriétés structurales des couches minces des oxydes mixtes de tungstène et de titane par rayons X. Ils ont élaboré ces couches par pulvérisation à partir d'alliage de W-Ti. En examinant les couches après différents traitements thermiques, (773K et 1073K) ils ont trouvé que le titane peut diffuser dans le WO_3 (773K) et modifier sa structure cristallographique.

Sangaletti et collaborateurs [116] ont étudié des couches minces pulvérisées avec deux différents rapports W/Ti (10% et 20% Ti). Après avoir traité les couches à haute température, ils ont observé la précipitation de cristaux enrichis en WO_3, avec une phase monoclinique sur la surface de la couche pour les deux échantillons. Par contre, ils ont trouvé que dans la couche avec 20% de Ti, le WO_3 est resté dans une phase orthorhombique. Dans les couches élaborées à partir d'une cible de tungstène pur, le WO_3 était toujours dans la phase monoclinique. Ils ont conclu que le titane peut stabiliser le WO_3 dans une phase autre que la phase monoclinique à température ambiante, à laquelle WO_3 a normalement une structure monoclinique.